Der Gesamtwiderstand einer elektrolytischen Zelle

und

der Widerstand des darin befindlichen Elektrolyten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der

Universität Basel

von

Rudolf Percy
aus Basel

Mit 21 Figuren

BASEL 1922

Der Gesamtwiderstand einer elektrolytischen Zelle

und

der Widerstand des darin befindlichen Elektrolyten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät der

Universität Basel

von

Rudolf Percy
aus Basel

Mit 21 Figuren

BASEL 1922

Genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Aug. Hagenbach* und Dr. *H. Zickendraht*.

Basel, den 2. Mai 1922.

Prof. Dr. **H. Hassinger,**
Dekan.

R. UNIV
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN ELTERN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548209_0018

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Literaturverzeichnis 7

Die Aufgabe 19

I. Historisch-kritischer Teil.

I. Kapitel. Das Leitvermögen und seine verschiedene Deutung.

§ 1. Einleitung und historische Übersicht 20

§ 2. Begriff des Leitvermögens. Absolute und relative Leitfähigkeit 27

II. Kapitel. Die Methoden zur Bestimmung des Leitvermögens.

§ 1. Systematik der Methoden 30

§ 2. Gleichstrommethoden 31

§ 3. Niederfrequenzmethoden 34

§ 4. Hochfrequenzmethoden 37

§ 5. Für und wider die Kohlrauschmethode 38

III. Kapitel. Grenzwerte des Leitvermögens.

§ 1. Die vier Grenzwerte der Leitfähigkeit 43

§ 2. Deutung der Widersprüche in § 5 48

§ 3. Wahl der Methode 52

II. Experimenteller Teil.

I. Kapitel. Die Apparatur.

§ 1. Formulierung der Aufgabe 55

§ 2. Die Versuchsanordnung 56

§ 3. Der Minimumverlauf auf der Brücke 60

II. Kapitel. Versuchsreihen.

§ 1. Versuche mit maximalleitender Schwefelsäure 65

§ 2. Versuche mit 30 %iger Zinkchloridlösung 70

§ 3. Versuche mit konzentrierter Kochsalzlösung 73

§ 4. Die Quecksilberelektrode 76

Zusammenfassung 85

Vita 87

Literaturverzeichnis.

Die Nummer hinter den Autorennamen im Text bezieht sich auf die Ordnungszahl vor dem Autor im Literaturverzeichnis.

Die Abkürzungen sind den Physikalischen Berichten I, 1920, p. VII entnommen.

(1) *Abraham H.*, C. R. 118, 1894, p. 1251. Sur les courants alternatifs et le pont de Wheatstone.

(2) *Abraham H.*, Journ. de phys. 4, 1895, p. 127. Sur l'emploi du téléphone comme instrument de zéro dans le pont de Wheatstone que traversent des courants alternatifs de grande fréquence.

(3) *Arrhenius S.*, Hardlingar Stockholm 8 No. 13, 1884. Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes.

(4) *Arrhenius S.*, Lehrbuch der Elektrochemie, deutsche Ausgabe 1901.

(5) *Athanasiadis G.*, Ann. d. Phys. 23, 1907, p. 392. Bestimmung des Widerstandes und der Kapazität mit Gleichstrom und Telephon.

(5a) *van Aalst F.*, Basel Diss., 1921. Über die Aufnahme von Resonanzkurven mit Detektor und Galvanometer.

(6) *Bannewitz K.*, Zeitschr. f. phys. Chemie 72, 1910, p. 202. Zur Frage der Zersetzungsspannung.

(7) *Becker E.*, Liebig Ann. d. Chem. u. Phys. 73, 1850, p. 1. Über die Abhängigkeit des elektrischen Leitungswiderstandes einiger Flüssigkeiten von der Temperatur.

(8) *Becker E.*, Liebig Ann. d. Chem. u. Phys. 75, 1850, p. 94. Über die Abhängigkeit des elektrischen Leitungsvermögens der Schwefelsäure von der Temperatur und dem Konzentrationsgrade derselben.

(9) *Becquerel M. E.*, Ann. de chim. et phys. 17, 1896, p. 242. Recherches sur la conductibilité électrique des corps solides et liquides.

(10) *Beetz W.*, Ber. d. bayr. Akad. 1875, p. 59. Über die Elektrizitätsleitung in Elektrolyten.

(11) *Beetz W.*, Wied. Ann. 12, 1881, p. 290. Noch eine Bemerkung zur Frage nach der Natur der galvanischen Polarisation.

(12) *Beetz W.*, Ber. d. bayr. Akad., 1880, p. 429. Über die Natur der galvanischen Polarisation.

(13) *Beetz W.*, Wied. Ann. 12, 1881, p. 474. Über den Begriff „galvanische Polarisation".

(14) *Beetz W.*, Pogg. Ann. 117, 1862, p. 1. Über das elektrische Leitungsvermögen der Flüssigkeiten.

(15) *Berndt G.*, Helios 26, 1920, p. 429, 437, 449, 464. Elektrometer.

(16) *Reuter M.*, Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 1902, p. 801. Über Amalgampotentiale.

(17) *Le Blanc M.*, Lehrbuch der Elektrochemie, 3. Aufl., 1903.

(18) *Le Blanc M.*, Zeitschr. f. Elektrochemie 17, 1911, p. 677. Über eine chemisch passive unpolarisierbare Elektrode.

(19) *Le Blanc M.*, Zeitschr. f. phys. Chemie 5, 1890, p. 467. Ein Beitrag zur Kenntnis der Amalgame.

(20) *Le Blanc M.* und *Schick K.*, Zeitschr. f. phys. Chemie 46, 1903, p. 213. Elektrolyse mit Wechselstrom.

(21) *Block W.*, Zeitschr. f. phys. Chemie 58, 1907, p. 442. Studien über die Methoden zur Bestimmung des innern Widerstandes stromliefernder galvanischer Elemente.

(22) *Blondelot R.*, Journ. de phys. 10, 1881, p. 277, 333, 434. Recherches expérimentales sur la capacité de polarisation voltaique.

(23) *Du Bois-Reymond*, Berl. Ber., 1859, p. 443. Über nicht polarisierbare Elektroden.

(24) *Bosscha J.*, Pogg. Ann. 101, 1857, p. 517; ebd. 103, 1858, p. 487; ebd. 105, 1858, p. 396. Über die mechanische Theorie der Elektrolyse.

(25) *Bouty M. E.*, Journ. d. phys. 1, 1882, p. 346. Sur la conductibilité des liquides et la polarisation des électrodes.

(26) *Bouty M. E.*, Ann. de chim. et phys. 6, 1884, p. 433. Journ. de phys. 3, 1884, p. 325. Sur la conductibilité des dissolutions salines très étendues.

(27) *Bouty M. E.*, Ann. de chim. et phys. 23, 1892. Sur la coexistence du pouvoir diélectrique et de la conductibilité électrolytique.

(28) *Bouty M. E.*, Ann. de chim. et phys. 3, 1894. Sur les capacités de polarisation.

(29) *Bouty M. E.*, Journ. de phys. 1, 1882, p. 346. Sur la polarisation des électrodes et sur la conductibilité des liquides.

(30) *Bouty M. E.*, Journ de phys. 3, 1894, p. 498. Ann. de chim. et phys. 3, 1894, p. 145. Sur les capacités de polarisation.

(31) *Bouty M. E.*, Ann. de chim. et phys. 14, 1888, p. 36. Sur la conductibilité électrique des dissolutions salines ou acides de concentration moyenne.

(32) *Bouty M. E.*, Ann. de chim. et phys. 14, 1888, p. 74. Application de l'électromètre à l'étude des équilibres chimiques.

(33) *Bouty M. E.* et *Foussereau A.*, Journ. de phys. 4, 1885, p. 419. Sur l'emploi des courants alternatifs pour la mesure des résistances liquides.

(34) *Braun F.*, Wied. Ann. 41, 1890, p. 448. Über Tropfelektroden.

(35) *Broca A.*, Assoc. franç. p. l'avance des sciences. Congrès de Bordeaux 1895. Sur l'élimination des forces électromotrices dans la mesure de résistance.

(36) *Broca A.* und *Turchini J.*, C. R. 142, 1906, p. 1187. Résistance des électrolytes pour les courants de haute fréquence.

(36a) *Brochet A.*, C. R. 155, 1912, p. 340. Sur la polarisation des électrodes.

(37) *Buff H.*, Ann. d. Chem. und Pharm. 85, 1853, p. 1; ebd. 96, 1855, p. 257. Über das elektrolytische Gesetz.

(38) *Carhart H. S.*, Physic. Rev. 2, 1895, p. 392. Variation of Internal Resistance of a Voltaic Cell with Current.

(39) *Chaperon G.*, Journ. de phys. 9, 1890, p. 481. Mesures des résistances polarisables par les courants alternatifs et le téléphone.

(40) *Chaperon G.*, Journ. de phys. 9, 1890, p. 484. Sur les bobines en fil double.

(41) *Chwolson O. D.*, Lehrbuch der Physik, 1. Aufl.

(42) *Cohen L.*, Phys. Rev. 26, 1908, p. 534. An electrodless Method for Measuring the Conductivity of Electrolytes.

(43) *Cohen E.* en *Taubrock W.*, Vers. d. dk. van Web. 18, 1909, p. 17. Het Elektromotorisch Getrag der Zinkamalgamen.

(44) *Cohn E.*, Wied. Ann. 38, 1889, p. 217. Die Absorption elektrischer Schwingungen in Elektrolyten.

(45) *Cohn E.*, Wied. Ann. 21, 1884, p. 646. Über die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes für Elektrolyte.

(46) *Colley R.*, Wied. Ann. 7, 1879, p. 206. Über die Polarisation in Elektrolyten.

(47) *Crova M. A.*, Ann. de chim. et phys. 68, 1863, p. 458. Mémoire sur les lois de la force électromotorique de polarisation.

(48) *Curtis H. L.* and *Grover P. W.*, Bull. Bur. Stand. 8, 1912, p. 495. Resistance Coils for Alternating Current Work.

(49) *Déguisne C.*, Straßburg Diss.. 1895. Temperaturkoëffizient des Leitvermögens sehr verdünnter wässeriger Lösungen.

(50) *Dolezalek F.*, Zeitschr. f. Instrkd. 23, 1903, p. 240. Meßeinrichtung zur Bestimmung der Induktionskonstanten und des Energieverlustes von Wechselstromapparaten.

(51) *Duddell W.*, Phil. Trans. 203 (A), 1904, p. 337. On the Resistance and electromotive Forces of the Electric Arc.

(52) *Dunin-Borkowski J.*, Krak. Anz., 1914, p. 375. Die Bestimmung der Leitfähigkeit von Elektrolyten.

(53) *Dunin-Borkowski J.*, Krak. Anz., 1914, p. 369. Bestimmung der galvanischen Polarisation.

(54) *Eastmann E. D.*, Journ. Am. Chem. Soc. 42, 1920, p. 1648. Conductivity and Frequency.

(55) *Edlund E.*, Pogg. Ann. 156, 1875, p. 251. Experimenteller Beweis, daß der galvanische Leitungswiderstand von der Bewegung des Leiters abhängig ist.

(56) *Elsas A.*, Wied. Ann. 44, 1891, p. 666. Über Widerstandsmessungen mit Hilfe des Telephons.

(57) *Elsas A.*, Wied. Ann. 35, 1888, p. 828. Über Widerstandsmessungen mit dem Differentialinduktor.

(58) *Elsas A.*, Wied. Ann. 42, 1891, p. 165. Über Widerstandsmessungen mit dem Differentialinduktor.

(59) *Elsenberg A.*, Basel Diss., 1910. Untersuchung des Übergangswiderstandes bei Elektrolyten.

(60) *Erskine J. A.*, Wied. Ann. 62, 1897, p. 454. Über das elektrische Leitvermögen der Elektrolyte für sehr schnelle elektrische Schwingungen.

(61) *Eucken A.*, Phys. Zeitschr. 10, 1909, p. 97. Über die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes für Elektrolyte.

(62) *Ewing J. A.* and *Mac Gregor B. A.*, Trans. Roy. Soc. Edinburgh 27, 1876, p. 51. On the Electrical Conductivity of Certain Saline Solutions with a Note on the Density.

(63) *Falk R.*, Halle Diss., 1883. Beiträge zur galvanischen Polarisation durch Wechselströme.

(64) *Fitzgerald G. F.* and *Trouton*, Brit. Assoc. Rep., 1886, p. 312. On the Accuracy of Ohm's Law in Electrolytes.

(65) *Fitzpatrick T. C.*, Brit. Assoc. Rep., 1886, p. 328. On the Application of alternating Currents to the Determination of the Conductivity of Electrolytes.

(66) *Foerster F.*, Elektrochemie wässeriger Lösungen, 1905.

(67) *Foussereau G.*, Ann. de chim. et phys. 6, 1885, p. 241. Recherches sur la conductibilité des substances isolantes.

(68) *Freund C.*, Wied. Ann. 7, 1879, p. 44. Über einige galvanische Eigenschaften von wässerigen Metallsalzlösungen.

(69) *Fritsche M.*, Marburg Diss., 1915. Die Brauchbarkeit der Resonanzmethode elektrischer Schwingungen zur Bestimmung von Leitfähigkeiten.

(70) *Fritschi F.*, Bern Diss., 1883. Der innere Widerstand der galvanischen Elemente und die Leitungsfähigkeit der Elektrolyte in ihrer Abhängigkeit von der Stromstärke.

(71) *Frölich O.*, Elektrotechn. Zeitschr. 7, 1886, p. 483. Verallgemeinerung der Wheatstoneschen Brücke.

(72) *Frölich O.*, Elektrotechn. Zeitschr. 9, 1888, p. 137. Eigenschaften der verallgemeinerten Wheatstoneschen Brücke.

(73) *Fuchs F.*, Pogg. Ann. 156, 1875, p. 156. Über den Gebrauch des Elektrometers zur Bestimmung der Stromintensität, der Polarisation und des Widerstandes.

(74) *Geitler J.*, *Ritter von*, Jahrb. f. drahtl. Telegr. 3, 1910, p. 294. Über die Messung des Leitvermögens von Elektrolyten bei raschen Schwingungen.

(75) *Ghost J. C.*, Journ. Am. Chem. Soc. 37, 1915, p. 733. The Influence of an alternating Current on Electrolysis by a direct Current.

(76) *Gordon C. M.*, Wied. Ann. 61, 1897, p. 1 Über die Messung der Polarisationskapazität.

(77) *Grotrian O.*, Pogg. Ann. 151, 1874, p. 378. Über das galvanische Leitungsvermögen der Schwefelsäure und Salzsäure und seine Abhängigkeit von der Temperatur.

(78) *Greeff W.*, Marburg Diss., 1895. Über den innern Widerstand von galvanischen Elementen und Zersetzungszellen.

(79) *Greinacher H.*, Phys. Zeitschr. 13, 1912, p. 388. Über die Verwendung des Vibrations-Elektrometers in der Wheatstoneschen Brücke.

(80) *Grimsehl E.*, Lehrbuch der Physik, 5. Aufl., 1921.

(81) *Grunmach L.*, Ann. d. Phys. 28, 1909, p. 218. Bestimmung der Oberflächenspannung und anderer physikalischen Konstanten von Essigsäure-Wassermischungen.

(82) *Guillaume C. E.*, Arch. des sc. phys. et nat. 30, 1883, p. 71. Sur la capacité inductive spécifique.

(83) *Guillaume C. E.*, Zürich Diss. 1883. Über elektrolytische Kondensatoren.

(84) *Grumbach A.*, C. R. 156, 1913, p. 542. Retard de l'électrolyse sur la force électromotrice polarisante.

(85) *Guthe K. E.*, Phys. Rev. 7, 1898, p. 193. Polarization and internal Resistance of electrolytic Cells.

(86) *Guthrie F.* and *Boys C. V.*, Phil. Mag. (5) 10, 1880, p. 328. On Magneto-Electric Induction.

(87) *Haagn E.*, Zeitschr. f. phys. Chemie 23, 1897, p. 97. Über den innern Widerstand galvanischer Zellen.

(88) *Haak B.*, Zürich Diss., 1914. Die effektive beim Durchgang eines Wechselstromes durch eine elektrolytische Zelle sich ausbildende Polarisation und ihre Messung.

(89) *Hagenbach A.*, Verh. d. naturf. Ges. Basel 27, 1917, p. 294. Die zwei neuen Umformergruppen in der physikalischen Anstalt der Universität Basel.

(90) *Hagenbach A.* et *Percy R.*, Arch. des sc. phys. et nat. 3, 1921, p. 248. Relation entre la résistance et la fréquence aux électrodes et la dimension des électrodes.

(91) *Hankel*, Pogg. Ann. 69, 1846, p. 255. Über die Veränderung des Leitungswiderstandes der Flüssigkeiten durch Erhöhung der Temperaturen, nebst Angabe der Konstruktion eines Differentialgalvanometers.

(92) *Hartley H.* and *Barrett W. H.*, Journ. Chem. Soc. 103, 1913, p. 786. Notes on the Determination of the Electrical Conductivity of Solution.

(93) *Hertwig W.*, Ann. d. Phys. 42, 1913, p. 1099. Die Wheatstonesche Brücke bei Anwendung hoher Frequenzen.

(94) *Herwig H.*, Wied. Ann. 2, 1877, p. 566. Über die Bedeutung der Polarisation für das elektrische Verhalten der Flüssigkeiten.

(95) *Herwig H.*, Pogg. Ann. 159, 1876, p. 61. Über den Durchgang starker Induktionsströme durch Flüssigkeiten.

(96) *Hibbart* and *Chapmann*, Michig. Agr. Coll. Expl. Stor. Tech. Bull. 33. Original nicht erhältlich.

(97) *Hildburgh W. L.*, Journ. Am. Chem. Soc. 22, 1900, p. 300. Electrolytic Cell for rectifying alternating Currents.

(98) *Hoppe E.*, Geschichte der Elektrizität, 1884.

(99) *Horsford E. N.*, Pogg. Ann. 70, 1847, p. 238. Über den elektrischen Leitungswiderstand der Flüssigkeiten.

(100) *Jaeger W.*, Elektrische Meßtechnik, 1917.

(101) *Jaeger W.*, Wied. Ann. 65, 1898, p. 106. Das elektromotorische Verhalten der Cadmiumamalgame verschiedener Zusammensetzung.

(102) *Joachim H.*, Ann. d. Phys. 60, 1919, p. 570. Über die Messung der Dielektrizitätskonstanten in der Wheatstoneschen Brücke bei Anwendung hoher Frequenzen.

(103) *Kellner C.*, Wied. Ann. 57, 1896, p. 79. Über die Absorption von Säure und Alkali aus Lösungen durch Platinmoor.

(104) *Kellner C.*, Straßburg Diss., 1896. Über eine Absorptionserscheinung in einigen sehr verdünnten wässerigen Säure- und Alkalilösungen bei Gegenwart von Platinmoor.

(105) *Kleiner A.*, Vierteljahrschr. d. naturforsch. Gesellschaft Zürich 51, 1906, p. 226. Über Elektrometer hoher Empfindlichkeit.

(106) *Koch K. R.* und *Wüllner A.*, Wied. Ann. 45, 1892, p. 475, 759. Über die galvanische Polarisation an kleinen Elektroden.

(107) *Kohlrausch F.*, Ges. Abhandlungen Bd. 1, 1910; Bd. 2, 1911.

(107a) *Kohlrausch F.*, Pogg. Ann. 148, 1873, p. 443. Über die elektromotorische Kraft sehr dünner Gasschichten auf Metallplatten.

(108) *Kohlrausch F.*, Pogg. Ann. Jubelband, 1874, p. 290. Über die Wirkung der Polarisation auf alternierende Stöme und über einen Sinusinduktor.

(109) *Kohlrausch F.*, Wied. Ann. 6, 1879, p. 1, 145. Das elektrische Leitungsvermögen der wässerigen Lösungen von den Hydraten und Salzen der leichten Metalle sowie von Kupfervitriol, Zinkvitriol und Silbersalpeter.

(110) *Kohlrausch F.*, Wied. Ann. 11, 1880, p. 653. Einfache Methode und Instrumente zur Widerstandsmessung, insbesondere in Elektrolyten.

(111) *Kohlrausch F.*, Zeitschr. d. Wiener Elektrotechn. Vereins. 1883, p. 386. Zur Bestimmung des Widerstandes flüssiger Leiter und galvanischer Säuren und über einen Universalwiderstandsmesser.

(112) *Kohlrausch F.*, Wied Ann. 26, 1885, p. 161. Über das Leitungsvermögen einiger Elektrolyte in äußerst verdünnten wässerigen Lösungen.

(113) *Kohlrausch F.*, Wied. Ann. 49, 1893, p. 225. Über elektrische Widerstandsbestimmungen mit Wechselströmen.

(114) *Kohlrausch F.*, Zeitschr. f. physik. Chemie 15, 1894, p. 126. Über Widerstandsbestimmung von Elektrolyten mit konstanten und mit Wechselströmen.

(115) *Kohlrausch F.*, Wied. Ann. 56, 1895, p. 177. Zum praktischen Gebrauch der Wheatstone-Kirchhoffschen Brücke.

(116) *Kohlrausch F.*, Verh. d. D. phys. Ges. 15, 1896, p. 126. Die Platinierung von Elektroden für telephonische Bestimmung von Flüssigkeitswiderständen.

(117) *Kohlrausch F.*, Wied. Ann. 58, 1896, p. 514. Über Widerstandsmessungen von Elektrolyten mit Wechselströmen durch das Dynamometer.

(118) *Kohlrausch F.*, Wied. Ann. 60, 1897, p. 315. Über platinierte Elektroden und Widerstandsbestimmung.

(119) *Kohlrausch F.*, Verh. d. D. phys. Ges. 8, 1906, p. 151. Über elektrostatische Kapazität und Widerstandskapazität.

(120) *Kohlrausch F.*, Lehrbuch der praktischen Physik, 12. Aufl. 1914.

(121) *Kohlrausch F.* und *Holborn L.*, Das Leitvermögen der Elektrolyte, 1. Aufl. 1898; 2. Aufl. 1916.

(122) *Kohlrausch F.* und *Grotrian O.*, Pogg. Ann. 154, 1875, p. 1, 215. Das elektrische Leitvermögen der Chloride von Alkalien und alkalischen Erden, sowie der Salpetersäure in wässerigen Lösungen.

(123) *Kohlrausch F.* und *Heydweiler A.*, Wied. Ann. 53, 1894, p. 209. Über reines Wasser.

(124) *Kohlrausch F.*, *Holborn L.* und *Diesselhorst H.*, Wied. Ann. 64, 1898, p. 417. Neue Grundlagen für die Werte der Leitvermögen von Elektrolyten.

(125) *Kohlrausch F.* und *Maltbey N. E.*, Berl. Ber., 1899, p. 665. Das elektrische Leitvermögen wässeriger Lösungen von Alkali-Chloriden und Nitraten.

(126) *Kohlrausch F.* und *Nippold W. A.*, Pogg. Ann. 138, 1869, p. 280, 370. Über die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes für Elektrolyte und eine numerische Bestimmung des Leitungswiderstandes der verdünnten Schwefelsäure durch alternierende Ströme.

(127) *Krüger F.*, Greifswald Diss., 1889. Untersuchungen über die Kapazität von Metallplatten in Salzlösungen.

(128) *Krüger F.*, Zeitschr. f. phys. Chemie 45, 1903, p. 1. Über Polarisationskapazität.

(129) *Kurlbaum F.* und *Lummer O.*, Verh. d. D. phys. Ges. 14, 1895, p. 56. Über die neue Platinlichteinheit der physikalisch-technischen Reichsanstalt.

(130) *Lehmann O.*, Wied. Ann. 52, 1894, p. 455. Eine neue Erscheinung beim Durchgang der Elektrizität durch schlechtleitende Flüssigkeiten.

(131) *Lenz E.*, Pogg. Ann 44, 1838, p. 349. Über das Verhalten der Kupfervitriollösung in der galvanischen Kette.

(132) *Lewis G. W.* and *Kraus A.*, Journ. Am. Chem. Soc. 32, 1910, p. 1459. The Potentials of the Sodium Electrode.

(133) *Litzau W.*, Wied. Ann 55, 1895, p. 338. Zur Kenntnis der Polarisationskapazität des Quecksilbers.

(134) *Lindeck S.*, Wied. Ann. 35, 1888, p. 311. Über das elektromotorische Verhalten von Amalgamen.

(135) *Lippmann M. G.*, C. R. 83, 1876, p. 192. Sur la mesure de la résistance électrique des liquides au moyen de l'électromètre capillaire.

(136) *Lohnstein R.*, Wied. Ann. 51, 1894, p. 219. Über anormales Verhalten von Flüssigkeitswiderständen gegen Wechselströme.

(137) *Mac Gregor J. G.*, Trans. Roy. Soc. Canada 3, 1890, p. 49. On a Test of Ewing and Mac Gregor's Method of Measuring the electrical Resistance of Electrolytes.

(138) *Malmström R.*, Zeitschr. f. phys. Chemie 22, 1897, p. 331. Über die Messung großer elektrolytischer Widerstände mit Gleichstrom.

(139) *Maltbey M. E*, Zeitschr. f. phys. Chemie 18, 1895, p. 133. Methode zur Bestimmung großer elektrischer Widerstände.

(140) *Marie C.* and *Noyes W. A.*, Journ. Am. Chem. Soc. 43, 1921, p. 1025. A new Method of Measuring electrolytic Conductance.

(141) *Marsh S.*, Proc. Roy. Soc. London A. 97, 1920, p. 124. On alternating Current Electrolysis.

(141a) *Martens F. F.*, Die Wissenschaft, Heft 46, 1913. Physikalische Grundlagen der Elektrotechnik.

(142) *Matteucci M.*, C. R. 43, 1856, p. 231. Des conditions qui font varier chez les grenouilles la durée de la contraction musculaire après la mort. — Expériences relatives à la cause de la contraction induite.

(143) *Meillère G.*, Journ. de pharm. et chim. 21, 1920, p. 311. Original nicht erhältlich.

(144) *Meissner A.*, Elektrotechn. Zeitschr. 40, 1919, p. 65, 78. Über Röhrensender.

(145) *Meyer G.*, Zeitschr. f. phys. Chemie 7, 1891, p. 477. Bestimmung des Molekulargewichtes einiger Metalle.

(146) *Meyer G.* und *Klein K.*, Verh. d. D. phys. Ges. 15, 1896, p. 111. Die Depolarisation von Platin- und Quecksilberelektroden.

(147) *Möller H. G.*, Sammlung Vieweg Bd. 49, 1920. Die Elektronenröhre und ihre technische Verwertung.

(148) *Morgan J L. R.*, Journ. Am. Chem. Soc 22, 1900, p. 1. Three Additions to the Kohlrausch-Ostwald Conductivity Method.

(149) *Morgan J. L. R*, Journ. Am. Chem Soc 22, 1900, p. 26. A new Interruptor for the Kohlrausch-Ostwald Conductivity Method.

(150) *Morgan J. L. R.* and *Hildburg W. L.*, Journ. Am. Chem. Soc. 22, 1900, p. 304. A Method for the Determination of Electrical Conductivity with direct Current Instruments.

(151) *Mortimer F. S.* and *Pearce J. N.*, Journ. Phys. Chem. 21, 1917, p. 275. Electromotive Forces and electrode Potentials in pure and mixed Solvents.

(152) *Müller J.*, Lehrbuch der Physik und Meteorologie, 7. Aufl., 1868.

(153) *Müller-Pouillet*, Lehrbuch der Physik und Meteorologie, 10. Aufl.

(154) *Mülly K.*, Zürich Diss., 1914. Ein Quadrantenelektrometer hoher Empfindlichkeit.

(155) *Mülly C.*, Phys. Zeitschr. 14, 1913, p. 237. Über Elektrometer von hoher Empfindlichkeit.

(156) *Neesen F.*, Wied. Ann. 23, 1884, p. 482; Verh. d. D. phys. Ges. 16, 1897, p. 141. Über den Einfluß der Magnetisierung auf den Leitungswiderstand magnetischer Flüssigkeiten sowie über eine Methode zur Bestimmung des Leitungswiderstandes von Elektrolyten.

(157) *Nernst W.*, Zeitschr. f. phys. Chemie 14, 1894, p. 622. Methode zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten.

(158) *Nernst W.*, Wied. Ann. 60, 1897, p. 600. Über die Verwendung schneller elektrischer Schwingungen in der Brückenkombination.

(159) *Nernst W.*, Theoretische Chemie, 1893.

(160) *Nernst W.* und *von Lerch F.*, Ann. d. Phys. 15, 1904, p. 701. Über die Verwendung des elektrolytischen Detektors in der Brückenkombination.

(161) *Newberry E.*, Journ. Chem. Soc. 113, 1918, p. 701. A New Method for the Determination of Conductivity.

(162) *Newberry E.*, Trans. Faraday Soc. 15, 1919, p. 126. The Resistance of an Electrolytic Cell.

(163) *Noyes A. A.*, Carnegie Inst. Monographie. Original nicht erhältlich.

(164) *Oberbeck A.*, Wied. Ann. 6, 1879, p. 210. Untersuchungen über schnell wechselnde elektrische Ströme.

(165) *Oberbeck A.*, Wied. Ann. 17, 1882, p. 816. Über elektrische Schwingungen mit besonderer Berücksichtigung ihrer Phase.

(166) *Oberbeck A.*, Wied. Ann. 19, 1883, p. 213. Über die elektrischen Schwingungen mit besonderer Berücksichtigung ihrer Phase.

(167) *Oberbeck A.*, Wied. Ann. 19, 1883, p. 625. Über elektrische Schwingungen. Über Polarisationserscheinungen, welche durch dieselben hervorgebracht werden.

(168) *Oberbeck A.*, Wied. Ann. 21, 1884, p. 139. Über elektrische Schwingungen, besonders über Polarisationserscheinungen, welche durch dieselben hervorgebracht werden.

(169) *Orlich E.*, Berlin Diss., 1896. Über die Polarisationskapazität von Quecksilberelektroden.

(170) *Ostwald W.*, Journ. f. prakt. Phys. 31, 1885, p. 219. Über die Zuverlässigkeit elektrischer Widerstandsbestimmungen mit Wechselströmen.

(171) *Ostwald W.*, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre, 1896.

(172) *Ostwald W.*, Zeitschr. f. phys. Chemie 2, 1888, p. 561. Über Apparate zur Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit.

(173) *Ostwald W.* und *Nernst W.*, Zeitschr. f. phys. Chemie 3, 1889, p. 120. Über freie Jonen.

(174) *Ostwald W.* und *Luther R.*, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen, 2. Aufl. 1902.

(175) *Paalzow A.*, Pogg. Ann. 136, 1869, p. 489. Über den galvanischen Widerstand von Flüssigkeiten.

(176) *Patry M. E.*, Arch. sc. phys. et nat. 33, 1868, p. 199. Polarisation électrique et inégalité des électrodes de zinc amalgamé dans le sulfate de zinc.

(177) *Patry E.*, Pogg. Ann. 136, 1869, p. 495. Elektrische Polarität und Ungleichheit der amalgamierten Zinkelektroden in schwefelsaurem Zinkoxyd.

(178) *Pfeiffer E.*, Wied. Ann. 25, 1885, p. 232. Über die elektrische Leitfähigkeit der Mischungen von Wasser und Alkohol.

(179) *Pfleiderer G.*, Zeitschr. f. Elektrochemie 19, 1903, p. 925. Über die Benutzung eines Gleichstromgalvanometers statt des Telephons als Nullinstrument bei Wechselstrommessungen.

(180) *Pouillet M.*, C. R. 4, 1837, p. 785. Mémoire sur la mesure relative de . . . II. Conductibilités relatives des liquides et des métaux.

(181) *Rasehorn P.*, Halle Diss., 1889. Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit einiger Salzlösungen auf elektrometrischem Wege.

(182) *Rayleigh*, Proc. Roy. Soc. London 49, 1891, p. 203. On the Sensitiveness of the Bridge Method in its Application to periodic electric Currents.

(183) *Regnauld M. J.*, C. R. 38, 1854, p. 891. Recherches sur les courants musculaires.

(184) *Reich M.*, Berlin Diss., 1900. Über elektrische Leitung reiner Substanzen.

(185) *Reichinstein D.*, Zeitschr. f. Elektrochemie 15, 1909, p. 913. Wechselstromanalyse. Dynamische Charakteristik einer elektrolytischen Zelle. II. Oszillographische Mitteilungen.

(186) *Rein H.-Wirtz K.*, Radiotelegraphisches Praktikum, 3. Aufl. 1921.

(187) *Reinold A. W.*, Chem. News 53, 1886, p. 153. Apparatus for Measuring the electrical Resistance of Liquids.

(188) *Reychler A.*, Les Théories Physico-chimiques, 2. Aufl. 1901.

(189) *Richarz F.*, Wied. Ann. 47, 1892, p. 567. Über die galvanische Polarisation an kleinen Elektroden.

(190) *Richards T. W.* und *Lewis G. N.*, Zeitschr. f. phys. Chemie 28, 1899, p. 1. Einige elektrochemische und thermochemische Verhältnisse des Zink- und Cadmiumamalgams.

(191) *Richards T. W.* und *Wilson J. H.*, Zeitschr. f. phys. Chemie 72, 1910, p. 129. Thallium, Indium, Zinn.

(192) *Richards T. W.* und *Ganod-Thomas R. N.*, Zeitschr. f. phys. Chemie 72, 1910, p. 165. Zink, Cadmium, Blei, Kupfer, Lithium.

(193) *Richards T. W.* und *Forbes G. S.*, Zeitschr. f. phys. Chemie 58, 1907, p. 683. Energieänderungen, die bei der Verdünnung von Zink- und Cadmiumalmalgamen auftreten.

(194) *Riecke E.*, Lehrbuch der Physik, 6. Aufl. 1918.

(195) *Robertson H. C. jr.* and *Acree S. F.*, Journ. Phys. Chem.19, 1915, p. 381. On the Reactions of both the Jons and the Molecules of Acids etc.

(196) *Rothé M. E.*, Ann. de chim. et phys. 1, 1904, p. 473. Polarisation des électrodes de mercure.

(197) *Sachanow A.*, Zeitschr. f. phys. Chemie 83, 1913, p. 129. Die anormale Veränderung der Leitfähigkeit.

(198) *Schick K.*, Zeitschr. f. Elektrochemie 9, 1903, p. 636. Über Elektrolyse mit Wechselströmen.

(199) *Schlesinger H. J.* and *Calvert R. P.*, Journ. Am. Chem. Soc. 33, 1911, p. 1924. Studies in Conductivity.

(200) *Schlesinger H. J.* and *Martin A. W.*, Journ. Am. Chem. Soc. 36, 1914, p. 1589. Studies in Conductivity

(201) *Schlesinger H. J.* and *Coleman C.*, Journ. Am. Chem. Soc. 38, 1916, p. 271. Studies in Conductivity.

(202) *Schlesinger H. J.* and *Mullinix R. D.*, Journ. Am. Chem. Soc. 41, 1919, p. 4172. Studies in Conductivity.

(203) *Schlesinger H. J.* and *Reed F. H.*, Journ. Am. Chem. Soc. 41, 1919, p. 1727. Studies in Conductivity.

(204) *Schlesinger H. J.* and *Reed F. H.*, Journ. Am. Chem. Soc. 41, 1919 p. 1921. Studies in Conductivity.

(205) *Schlesinger H. J.* and *Bunting*, Journ. Am. Chem. Soc. 41, 1919, p. 1934. Studies in Conductivity.

(206) *Schmidt W.*, Pogg. Ann. 107, 1859, p. 533. Über die Ausdehnung durch die Temperatur, über das spezifische Gewicht, den Brechungsexponenten, den galvanischen Leitungswiderstand und das galvanische Polarisationsvermögen der Kochsalzlösungen und Salpeterlösungen.

(207) *Schröder J.*, Greifswald Diss., 1910. Das Verhalten des Äthyläthers beim Durchgang elektrischer Ströme.

(208) *Seargent C.*, Marburg Diss., 1903. Über die Genauigkeit der galvanometrischen Methoden zur Bestimmung der elektromotorischen Kraft und des Widerstandes von galvanischen Elementen.

(209) *Sheldon S.*, Wied. Ann. 34, 1888, p. 122. Wechselströme und Elektrolyte.

(210) *Sirks J.*, Pogg. Ann. 137, 1869, p. 156. Über die galvanische Widerstandsbestimmung.

(211) *Smith A. W.*, Science (N. S.) 27, 1908, p. 568. A New Apparatus for Measuring Electrolytic Resistance.

(212) *Smith S. W.* and *Moss H.*, Proc. Phys. Soc. London 25, 1913, p. 133. The Conductivity of the Electrolytes.

(213) *Smits A.*, Chem. Zentralblatt 2, 1917, p. 587. Elektromotorische Gleichgewichte und die Erscheinungen der Polarisation und der Passivität.

(214) *Sokolow A. P.*, Journ. Russ. phys. chem. Ges. 28, 1896, p. 129. Original nicht erhältlich.

(215) *Starke H.*, Experimentelle Elektrizitätslehre, 2. Aufl. 1910.

(216) *Streintz F.*, Wied. Ann. 38, 1889, p. 344; ebd. 43, 1891, p. 241; ebd. 46, 1892, p. 449; ebd. 49, 1893, p. 564. Beiträge zur Theorie des Sekundärelementes.

(217) *Stroud W.* and *Henderson J. R.*, Phil. Mag. 43 (5), 1897, p. 19. A satisfactory Method of Measuring Electrolytic Conductivity by means of continuous Currents.

(217a) *Sullivan H. W.*, Radio Rev. 3, 1922, p. 79. Some New Laboratory Apparatus for Radio Measurements. Screened Radio Frequency Wheatstone Bridge.

(218) *Sulzberger K.*, Zürich Diss., 1889. Methode zur Bestimmung der Leitfähigkeit verdünnter Elektrolyte mittelst des Kondensators und Untersuchung über die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes für verdünnte Elektrolyte.

(219) *Taylor A. H.*, Phys. Rev. 24, 1907, p. 126. A Method for the Determination of Electric Resistance and Capacity.

(220) *Taylor W. A.*, Science (W. S.) 42, 1915, p. 388. Studies in the Measurement of Electrical Conductivity of Solutions.

(221) *Taylor W. A.* and *Acree S. F.*, Journ. Am. Chem. Soc. 38, 1916, p. 2393. Studies in the Measurement of the Electrical Conductivity of Solutions at different Frequencies.

(222) *Taylor W. A.* and *Acree S. F.*, Journ. Am. Chem. Soc. 38, 1916, p. 2403. Dasselbe.

(223) *Taylor W. A.* and *Acree S. F.*, Journ. Am. Chem. Soc. 38, 1916, p. 2415. Dasselbe.

(224) *Taylor W. A.* and *Acree S. F.*, Science (N. S.) 44, 1916, p. 576. The Electrical Conductivity of Solutions at different Frequencies.

(225) *Taylor W. A.* and *Curtis H. L.*, Phys. Rev. 6, 1915, p. 61. An accurate Method for the Measuring of the Conductivity of Electrolytes.

(226) *Thomson J. J.*, Proc. Roy. Soc. 45, 1889, p. 269. The Resistance of Electrolytes to the Passage of very rapidly alternating Currents, with some Investigations on the Times of Vibration of electrical Systems.

(227) *Tollinger J.*, Wied. Ann. 1, 1877, p. 510. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Flüssigkeiten mit konstanten Strömen.

(228) *Traube J.*, Grundriß der physikalischen Chemie, 1904.

(229) *Trüb, Täuber Co.*, Helios 28, 1914. Elektrometer von hoher Empfindlichkeit.

(230) *v. Ubisch G.*, Verh. d. D. phys. Ges. 9, 1907, p. 61. Das Galvanometer als Nullinstrument bei Wechselstrommessungen.

(231) *Uppenborn F.*, Elektrotechn. Zeitschr. 12, 1891, p. 157. Über die Messung von Batteriewiderständen.

(232) *Vaillant P.*, C. R. 157, 1913, p. 1141. Sur la capacité de polarisation d'une électrode soumise à une force électromotrice alternative et sur un procédé pour la déterminer.

(233) *Varley*, Phil. Mag. 41, 1871, p. 310. Polarization of metallic Surfaces in aqueous Solutions and a new Method of obtaining Electricity from mechanical force and certain Relations between electrostatic Induction and the Decomposition of Water.

(234) *Vernon R. H.*, Zürich 1914. Theorie der Wheatstoneschen Brücke für Wechselstrom und elektrolytische Leitfähigkeit.

(235) *Vicentini G.*, Atti Torino 20, 1885, p. 677. Sulla conducibilità ellettrica dei sali in soluzioni acquose molto diluite.

(236) *Vicentini G.*, Atti Venet. 2, 1885, p. 1699. Sulla conducibilità elettrica delle soluzioni saline acquose molto diluito.

(237) *Vicentini G.*, Mem. Torino (2) 36, 1885. Sulla conducibilità elettrica delle soluzioni alcooliche di alcuni cloruri.

(238) *Warburg E.*, Verh. d. D. phys. Ges. 15, 1896, p. 120. Über das Verhalten sog. unpolarisierbarer Elektroden gegen Wechselstrom.

(239) *Washburn S. W.*, Journ. Am. Chem. Soc. 38, 1916, p. 2431. The Measurement of Electrolytic Conductivity.

(240) *Washburn S. W.* and *Bell J. E.*, Journ. Am. Chem. Soc. 35, 1913, p. 177. An improved Apparatus for Measuring the Conductivity of Electrolytes.

(241) *Washburn S. W.* and *Parker K.*, Journ. Am. Chem. Soc. 39, 1917, p. 235. The Measurement of Electrolytic Conductivity.

(242) *Wiedeburg O.*, Wied. Ann. 51, 1894, p. 302. Über die Gesetze der galvanischen Polarisation und Elektrolyse.

(243) *Wheatstone C.*, Pogg. Ann. 72, 1844, p. 499. Beschreibung verschiedener neuer Instrumente und Methoden zur Bestimmung der Konstanten einer Volta'schen Kette.

(244) *Whetham W. C. D.*, Zeitschr. f. phys. Chemie 33, 1900, p. 344. Die Dissoziation verdünnter Lösungen beim Gefrierpunkte.

(245) *Whetham W. C. D.*, Phil. Trans. 194 A, 1900, p. 321. The Jonization of dilute Solutions on the Freezing Point.

(246) *Wiedemann G.*, Die Lehre von der Elektrizität, 3. Aufl. 1882.

(247) *Wiedemann G.*, Pogg. Ann. 99, 1856, p. 177. Über die Bewegung der Flüssigkeiten im Kreise der geschlossenen galvanischen Säule und ihre Beziehung zur Elektrolyse.

(248) *Wien M.*, Wied. Ann. 42, 1891, p. 593. Das Telephon als optischer Apparat zur Strommessung.

(249) *Wien M.*, Wied. Ann. 44, 1891, p. 681. Das Telephon als optischer Apparat zur Strommessung.

(250) *Wien M.*, Wied. Ann. 47, 1892, p. 626. Über Widerstandmessung mit Hilfe des Telephons.

(251) *Wien M.*, Wied. Ann. 58, 1896, p. 37. Über die Polarisation bei Wechselströmen.

(252) *Wien M.*, Wied. Ann. 59, 1896, p. 267. Über die Widerstandsmessung von Elektrolyten mit Wechselströmen durch das Dynamometer.

(253) *Wietlisbach V.*, Zürich Diss., 1879. Über die Anwendung des Telephons zu elektrischen und galvanometrischen Messungen.

(254) *Wildermann M.*, Zeitschr. f. phys. Chemie 14, 1894, p. 231. Die Methode von Kohlrausch und ihre Anwendung zur Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit schwach dissozierter Stoffe.

(255) *Wildermann M.*, Zeitschr. f. phys. Chemie 14, 1894, p. 247. Über eine weitere Methode zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit schwach dissozierter Stoffe.

(256) *Winkelmann A.*, Handbuch der Physik 1893.

(257) *Wolcott E. R.*, Ann. d. Phys. 12, 1903, p. 653. Über die Anwendung von Gleichstrompolarisation bei Kohlrauschs Methode zur Messung elektrolytischer Leitfähigkeitswiderstände.

(258) *Wüllner A.*, Lehrbuch der Experimentalphysik, 5. Aufl. 1897.

(259) *Zenneck J.*, Lehrbuch der drahtlosen Telegraphie, 4. Aufl. 1916.

(260) *Zenneck J.*, Elektromagnetische Schwingungen 1905.

(261) *van Zoeren G. J.*, Journ. Am. Chem. Soc. 38, 1916, p. 652. Note on a Convenient Dip Electrode.

Die Aufgabe.

Seiner klassischen Arbeit über die gegenelektromotorische Kraft im Lichtbogen fügt *W. Duddell* (51) 1904 in einem Anhang das Resultat einer gleichzeitigen Untersuchung über die Abhängigkeit des spezifischen Leitvermögens maximalleitender Schwefelsäure von der Frequenz bei. Herr Prof. *Aug. Hagenbach* hat mir, darauf hinweisend, die Aufgabe gestellt, diese Untersuchung, jedoch mit Wheatstonescher Brücke und Röhrensender, zu wiederholen und daran anknüpfend die in der Literatur weit verbreitete Frage nach der Abhängigkeit des Leitvermögens eines Elektrolyten nicht nur von der Frequenz, sondern auch von dem Elektrodenquerschnitt und der Elektrodenspannung zu studieren. Unsere Ergebnisse haben wir wie folgt zusammengestellt:

I. Zu einem historisch-kritischen Teil, welcher wesentlich der vorhandenen Literatur gewidmet ist.

II. Zu einem experimentellen Teil, unsere Daten enthaltend.

I. Historisch-kritischer Teil.

Erstes Kapitel.

Das Leitvermögen und seine verschiedene Deutung.

§ 1. Einleitung und historische Übersicht.

Indem wir als Einheit des Leitvermögens den reziproken Wert des Widerstandes eines Würfels der betreffenden Substanz mit der Kantenlänge 1 cm definieren, drücken wir zugleich damit aus, daß jedem Körper, unter bestimmten konstant gehaltenen äußeren Versuchsbedingungen (Temperatur usw.), ein und nur ein bestimmter Wert des Leitvermögens zukommt, der somit als eine wesentlich charakteristische Konstante aufzufassen ist. Somit ist die Bestimmung des Leitvermögens zugleich Aufgabe zur Prüfung des Ohmschen Gesetzes. Während für Leiter erster Klasse dasselbe als allgemein gültig angesehen werden darf (konstante Temperatur vorausgesetzt), wird die Konstanz der Leitfähigkeit der Leiter zweiter Klasse, also der Elektrolyte, noch in neuester Zeit angezweifelt und als Funktion der zur Messung verwendeten Wechselstromfrequenz dargestellt (*Eastman* (54) 1920).

Folgen wir der Darstellung in dem bekannten Lehrbuche von *Chwolson* (41) Bd. IV 1, p. 587, so erkennen wir, daß durch die Arbeiten von *Buff* (37), *Ostwald* und *Nernst* (173), *Sokolow* (214), und wir fügen *Bouty* (27) hinzu, dem Elektrolyten nur eine sogenannte elektrolytische, d. h. durch Jonenwanderung bedingte Leitfähigkeit zukommt und keine metallische. Somit stehen und fallen alle bis heute gewonnenen Werte des Leitvermögens sowie die davon abgeleiteten Beziehungen mit dem Nachweise einer Abhängigkeit von der Frequenz.

Prinzipiell ist die Bestimmung des Leitvermögens der Elektrolyte, welche auf eine Widerstandsmessung zurückzuführen ist, derjenigen für Nichtelektrolyte analog, und wir finden auch alle diesbezüglichen

Methoden, wie: Substitutionsmethode, Wheatstonesche Brücke, Dreivoltmetermethode, elektrometrische und potentiometrische Methoden in Verwendung. Im speziellen jedoch weichen sie sichtlich ab, was in der Natur der Elektrolyte liegt.

Wegen der Notwendigkeit, den Elektrolyten zu Meßzwecken mit Leitern erster Klasse zu verbinden (eine Ausnahme bilden die elektrodenlosen Methoden) müssen wir zugleich die zwischen Elektroden und Elektrolyt auftretenden Wechselwirkungen, welche wir kurz Elektrodeneffekte nennen wollen, und deren größte Rolle die Polarisation spielt, mit in Kauf nehmen; sie unschädlich zu machen, sei es durch Berücksichtigung, Vermeidung oder Verminderung, ist Hauptaufgabe der Leitfähigkeitsmessungen.

Machen wir somit eine solche Messung, so bestimmen wir in den weitaus meisten Fällen den Widerstand einer komplizierten Anordnung, bestehend aus Elektrolyt plus Elektroden, und es setzt sich der gemessene Gesamtwiderstand ganz allgemein zusammen aus dem infolge der Polarisationskapazität entstandenen Widerstand, Übergangswiderstand und dem eigentlichen Widerstand des Elektrolyten. Der letztere ist gesucht, die Summe aber messen wir in der Regel, Ausnahmen vorbehalten, und die Bereinigung des Endresultates von diesen störenden Einflüssen ist nicht so einfach, so daß bei einem vorgelegten Leitwert die Frage wohl aufgeworfen werden darf, was wir jeweils eigentlich vor uns haben.

Die Methoden zur Messung der Leitfähigkeit sind wesentlich von zwei Seiten gefördert worden. Wir nennen:

1. Die deutsche Schule, welche mit dem Namen von *F. Kohlrausch* eng verknüpft ist. Die Hauptergebnisse sind zusammengestellt in:

   Kohlrausch und *Holborn* (121): Das Leitvermögen der Elekrolyte, sowie in den diesbezüglichen Kapiteln der bekannten Lehrbücher:

   Wiedemann (246): Die Lehre von der Elektrizität Bd. I, p. 470—480;

   Winkelmann (256): Handbuch der Physik Bd. III 1, p. 286—325;

   Müller-Pouillet (153): Lehrbuch der Physik und Meteorologie, Bd. IV 1, p. 501—511;

   Chwolson (41): Lehrbuch der Physik Bd. IV 1, p. 604—621;

   Wüllner (258): Lehrbuch der Experimentalphysik Bd. III, p. 643—659.

2. Die amerikanische Schule mit *W. A. Taylor*[1] an der Spitze. Sie greift die deutschen Methoden und ihre Resultate auf, erweitert und vertieft sie beträchtlich.

Als zusammenfassende Arbeit darüber nennen wir:

Taylor and *Acree* (221—224): Studies of the Measurement of the electrical Conductivity of Solutions at different Frequencies, 1916,

wo in längern Abhandlungen das ganze Gebiet insbesondere auf die störenden Einflüsse der Elektrodeneffekte durchforscht wird. Die Arbeiten stützen sich ihrerseits wiederum auf viele Voruntersuchungen. Wir kommen darauf noch zurück.

Es sei uns gestattet, die führende Literatur beider Schulen vorerst zur besseren Orientierung in groben Umrissen zu geben, um dann später erfolgreicher auf Details eingehen zu können. Daß wir uns bei der deutschen Schule kurz fassen, ist selbstverständlich, die Kenntnis des Inhaltes dürfen wir wohl voraussetzen.

Beginnen wir auch aus historischen Gründen mit den deutschen Arbeiten.

Eine Änderung in der ganzen Praxis der Leitfähigkeitsmessungen mit Gleichstrom und Kompensation der Polarisation trat ein durch die Einführung des Wechselstromes durch *Kohlrausch* und *Nippold* (126). Dem Gleichstrom gegenüber hat der Wechselstrom den Vorteil keiner einseitigen Wirkung. Dank systematischer Weiteruntersuchungen und Verbesserungen ist es *Kohlrausch* im Verein mit seinen Mitarbeitern dann gelungen, die nach ihm benannte Methode auszuarbeiten, welche die Leitfähigkeitsmessungen zum Allgemeingut gestempelt hat. Die Methode ist ja bekannt. Ihre Beschreibung finden wir daher in den meisten Lehrbüchern, z. B.:

Kohlrausch und *Holborn* (121): Das Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Aufl. 1916, p. 1—83;

Kohlrausch (120): Lehrbueh der praktischen Physik, 12. Aufl. 1914, p. 479;

Jaeger (100): Elektrische Meßtechnik, 1917, p. 366;

Starke (215): Experimentelle Elektrizitätslehre, 2. Aufl. 1910, p. 290;

Arrhenius (4): Lehrbuch der Elektrochemie, Deutsche Ausgabe 1901, p. 120;

[1] Herrn Prof. *W. A. Taylor* bin ich für die Überlassung einiger Separate zum Dank verpflichtet.

Reychler (188): Les Théories physico-chimiques, 2. Aufl. 1901, p. 214;
Ostwald-Luther (174): Hand- und Hilfsbuch usw., 2. Aufl. 1902, p. 395;
Le Blanc (17): Lehrbuch der Elektrochemie, 3. Aufl. 1903, p. 85;
Traube (228): Grundriß der physikalischen Chemie, 1904, p. 179;
Foerster (66): Elektrochemie wässeriger Lösungen, 1905, p. 74;
Martens (141 a): Physikalische Grundlagen der Elektrotechnik, 1913, Bd. I, p. 188.

Als notwendige Literatur führen wir an:

Kohlrausch und *Holborn* (121);
Kohlrausch F. (107): Ges. Abhandlungen Bd. II, 1911.

Zugleich ist die Richtigkeit des Ohmschen Gesetzes für Elektrolyte in weiten Grenzen bestätigt worden und zwar für Änderungen im Potentialgefälle, in der Frequenz und dem Widerstand. Wir führen hier nur diejenige Literatur an, welcher das Prioritätsrecht zukommt. *Kohlrausch* und *Nippold* (126), *Kohlrausch* und *Heydweiler* (123), *Kohlrausch* und *Grotrian* (122): *Cohn* (44—45), *Thomson* (226), *Nernst* (158), *Erskine* (60), *Sulzberger* (218) und *Fitzgerald* and *Frouton* (64).

Zudem hat *Cohn* (44) auf theoretischem Wege nachgewiesen, daß unter der Annahme einer absoluten Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes der Elektrolyse, Abweichungen vom Ohmschen Gesetz sogar bei 10^9 Schwingungen pro Sekunde noch nicht nachgewiesen werden können, sondern erst bei solchen von der Ordnung 10^{15}.

Als Gegner führen wir an:
Oberbeck (164—168); *Herwig* (94—95); *Eucken* (61); *Eastman* (54).

Eine kurze Zusammenfassung der Fehlerquellen, welche auf das Endergebnis fälschend einwirken, ergibt folgende Einflüsse:

1. Polarisation (besser Elektrodeneffekte),
2. Stromwärme,
3. Selbstinduktion,
4. Kapazität.

Unter der Annahme, daß alle Fehlerquellen in der Hilfsapparatur (Vergleichswiderstände, Brückenkombination usw.), also alle außerhalb des Elektrolyten, bekannt und auf das gehörige Minimum reduziert sind, wollen wir nur diejenigen im Elektrolyten selbst kurz ins Auge fassen. Wir lassen am besten *Kohlrausch* (121) p. 55 sprechen:

„Es ist eine große Annehmlichkeit des Verfahrens, daß sich die aus Polarisation, Selbstinduktion und Kapazität hervorgehenden Fehlerquellen von selbst bemerkbar machen in einer Verwaschung des Tonminimums, unter Umständen auch in einer Unsymmetrie der Klangfarbe in der Nachbarschaft des Minimums . . .“

„Keineswegs entsteht nun bei einem solchen bemerkbaren Einfluß alsbald ein merklicher Fehler des Resultats: übersteigt die Unschärfe nicht einen Betrag, der den Ort des Minimums noch erkennen läßt, so liefert dieser Ort den gesuchten Widerstand auch richtig, ausgenommen vielleicht den Fall, wo es sich um ungewöhnlich kleine oder sehr große Widerstände handelt . . .“

Nach unserer Ansicht können wir dies mit andern Worten auch so auslegen. Haben wir bei einer Widerstandsbestimmung an einem Elektrolyten mit Hilfe von Brücke und Telephon in diesem ein erkennbares Minimum, so ist der daraus berechnete Widerstand derjenige des Elektrolyten frei von allen Fehlern; oder noch anders ausgedrückt, die Widerstandsbestimmung ist auf eine Minimumverbesserung im Telephon zurückgeführt. Dies bestätigen die Verbesserungsvorschläge.

Die Methoden zur Verbesserung der Fehlerquellen am oder im Elektrolyten sind bekannt. Eine zusammenfassende Behandlung siehe *Kohlrausch* und *Holborn* (121) p. 54.

Gegen die Stromwärme hilft ein Temperaturbad, das jedoch selbst nicht wieder zu einem Kondensator werden darf, sowie Benützung möglichst kurzer Stromschlüsse.

Die Selbstinduktion spielt im gestreckten Elektrolyten eine geringe Rolle.

Gegen Polarisation nennen wir Oberflächenvergrößerung, Steigerung der Wechselzahl oder zu ihrer Kompensation Einschalten von Selbstinduktion und Kapazitäten usw.

Das Kapitel der Polarisationserscheinungen bei Wechselstrom ist dabei selbst wiederum zu einem umfangreichen Gebiet angewachsen und darf heute noch nicht als abgeschlossen angesehen werden, da sich die Resultate zu sehr widersprechen.

Statt nun den Einfluß der Polarisation, kurz aller Elektrodeneffekte durch geeignete Schaltung zu kompensieren, wie es z. B. bei den Gleichstrommethoden geschieht, wird vorgezogen, die Versuchsbedingungen so lange zu ändern, bis diese Einflüsse unter den übrigen Versuchsfehlern liegen. Am besten überschreiben wir sie mit Methoden zur Verbesserung des Minimums. Dahinaus zielen auch die Rechtfertigungen *Kohlrauschs* (113), wenn er p. 227 schreibt:

„Die bleibenden Schwierigkeiten, Unsicherheiten und gelegentlich vorkommenden kleinen Differenzen bei der Bestimmung des Leitungswiderstandes von Elektrolyten mit Wechselströmen sind mehr von der chemischen als von der elektrischen Seite solcher Arbeiten verschuldet und auf der letztern mehr durch die absoluten Ausmessungen und den Temperatureinfluß als durch die Widerstandsvergleichungen."

Und weiter p. 237:

„Also kann man die 35 cm² großen platinierten Elektroden mindestens bis zu 8 Ohm abwärts bei unsern Wechselströmen für polarisationsfrei erklären."

„Das Ergebnis übertrifft sogar meine Erwartungen. Unbedenklich spreche ich hiemit jedermann die Berechtigung ab, in der Polarisation ein Hindernis genauer Widerstandsbestimmung mit Wechselstrom zu suchen."

Und doch ist gerade dieser Punkt hauptsächlich von amerikanischer Seite, wie bereits eingangs angedeutet, aufgegriffen worden. Gehen wir somit zu den amerikanischen Arbeiten über.

Vorerst eine kurze Arbeit des englischen Physikers *Duddell* (51). In seiner bekannten Abhandlung über die gegenelektromotorische Kraft des Lichtbogens fügt er einen kleinen Anhang bei, betitelt: "On the Resistance of an Electrolyte", wo er die für den Lichtbogen aufgestellte Apparatur (Hochfrequenzmaschine, Thermogalvanometer) benutzt, um den Widerstand maximalleitender Schwefelsäure im Bereich der Frequenzen eines Wechselstromes von 0 bis 120000 Perioden pro Sekunde, geliefert von seiner eigens dafür konstruierten Maschine, zu messen. Merkwürdigerweise haben wir diesen interessanten Anhang in der Literatur nirgends erwähnt gefunden. Es lohnt sich, näher darauf einzugehen. Er benützt die Dreivoltmetermethode und mißt bei blanken Platinelektroden den Widerstand der Zelle. Aus dem Quotienten dieses gemessenen Gesamtwiderstandes und der geometrisch gemessenen elektrolytischen Widerstandskapazität des Gefäßes berechnet er den spezifischen Widerstand und trägt ihn als Ordinate zur Frequenz als Abszisse auf. Das Resultat ist eine steilabfallende Kurve, welche sich asymptotisch mit steigender Wechselzahl einem bestimmten Grenzwert nähert. *Duddell* schließt daraus:

"The possible errors due to polarisation, even when using alternating currents, were thoroughly appreciated by Kohlrausch, and in the 'Leitvermögen der Elektrolyte', by Kohlrausch und Holborn, means are described for minimising these errors. By interpolation from their results the conductivity of sulphuric acid of the same density and at the same temperature as that used in this experiment is $0{,}758\,(\text{ohm} \times \text{centim.})^{-1}$, or a specific resistance of $1{,}319 \times 10^9$ c. g. s., which confirms the value of $1{,}30 \times 10^9$ obtained in the present experiment at a frequency of 50000 $\sim$ per second."

Und als Schlußkonsequenz:

"The conclusion to be drawn from this experiment is that in any case where the P. D. due to the polarisation of the electrodes cannot be made very small compared with the ohmic drop along the liquid whose resistance is being measured, and where the errors due to the polarisation cannot be eliminated by taking two or more tests, then it must **not** be assumed without proof that the use of alternating currents at ordinary frequencies of a few hundred periods per second eliminates the possibility of errors due to polarisation."

Wir bemerken, daß hier deutlich nicht über den Widerstand des Elektrolyten, sondern über den Widerstand der Kombination Elektrolyt plus Elektroden ein Urteil gefällt ist.

Aus den Untersuchungen z. B. von *Smith* and *Moss* (212) hingegen geht hervor, daß der von allen Fehlern befreite Widerstand eines Elektrolyten innerhalb einer angewendeten Wechselzahl von 0 bis 2300 pro Sekunde unabhängig von der Frequenz ist.

Hier schließt sich der große Komplex der amerikanischen Untersuchungen von *Taylor* und seinen Mitarbeitern an. Das Programm zu diesen Untersuchungen ist 1915 erschienen, siehe *Taylor* (220), und umfaßt 17 detaillierte Nummern. Es würde zu weit führen, sie hier wiederzugeben. Es möge genügen, wenn wir die Titel der im Journal of the American Chemical Society veröffentlichten Abhandlungen von *Taylor* and *Acree* (221—223) wiedergeben:

"Studies in the Measurement of the electrical Conductivity of Solutions at different Frequencies.

V. Investigations on the Use of the Vreeland Oscillator and other Sources of Current for Conductivity Measurements.

VI. Investigations on Bridge Methods, Resistances, Precisions of Measurements, and a Comparison of the Resistance obtained by the Use of Inductance and Capacity Bridge.

VII. Investigations on the true and apparent Resistances, Voltages, apparent Capacity, Size and Character of Electrodes, Ratio of Inductance, Changes to Resistance Changes, and the Relations of Induction and Capacity of Frequency."

Sie stützen sich wiederum auf Arbeiten von *Robertson* and *Acree* (195), *Taylor* and *Curtis* (225), *Noyes* (163), *Washburn* and *Bell* (240), *Hibbart* and *Chapman* (96), *Hartley* and *Barrett* (92), *Curtis* and *Grover* (48). Wir bemerken noch, daß parallel damit von *Schlesinger* und seinen Mitarbeitern eine große Serie von Leitfähigkeitsmessungen unternommen wurden (199—205).

Die Absicht, welche diesen Untersuchungen zugrunde liegt, wird wohl am besten klar, wenn wir die einleitenden Worte aus der Abhandlung von *Taylor* and *Curtis* (225) wiedergeben:

"The purpose of the work, which is now being carried on under a grant from the Carnegie Institution of Washington to Dr. S. F. Acree, is to develop an accurate method for the measurement of the conductivity of electrolytes in both concentrated and dilute solutions. The work on the problems has been done at the National Bureau of Standards, of Washington D. C., in order to have the benefit of their excellent apparatus in working the details of the method. The investigation was begun by Dr. H. C. Robertson, working with Dr. S. F. Acree, at John Hopkins University, several years ago, but little definite data were obtained. At Dr. Acree's suggestion we took up three phases of the problem: first, the obtaining of a source of alternating current which is practically free from harmonics and whose frequency can be varied through wide limits; second, the construction of a suitable bridge; and third, the designing of satisfactory cells, and the study of the effect of changes in voltage and frequency on the resistance of electrolytes."

Dazu das Schlußwort:

„The work will be continued under the direction of Dr. S. F. Acree at the University of Wisconsin."

Den Schluß möge die sorgfältige Arbeit von *Eastman* (54) bilden, in welcher gezeigt wird, daß der von allen Fehlern befreite Leitwert von der Frequenz abhängig ist. Sich auf die oben genannten Arbeiten von *Taylor* and *Acree* beziehend, schreibt der Verfasser:

"It does not follow, however, from the approximate constancy of the values obtained by measurements at the frequencies, or by axtrapolation from lower frequencies, that the values corresponding to zero frequency are identical with them."

Der Verfasser geht aus von der allgemeinen Ansicht (woher sie stammt gibt er leider nicht an), daß der von allen Fehlern befreite Leitwert von der Frequenz abhängig ist, dergestalt daß, wenn wir seine Werte als Funktion der Frequenz auftragen, die Kurve von einem bestimmten Leitwert für Gleichstrom ausgehend, mit wachsender Wechselzahl leicht ansteigt, ein Maximum erreicht und mit der Annäherung der Frequenz an Unendlich gegen Null abklingt. Leider wurden mit einer sehr feinen Potentiometermethode nur zwei Leitwerte für 0 und 1000 Perioden bestimmt und in der Tat eine Bestätigung in diesem Sinne gefunden, allerdings bei einer Differenz von nur 0,03 % rund. Wir kommen auch auf diese Arbeit noch mehrmals zurück.

§ 2. Begriff des Leitvermögens. Absolute und relative Leitfähigkeit.

Ohne aus leicht begreiflichen Gründen irgend einen Anspruch auf Vollständigkeit der verwendeten Literatur zu machen, von einer Berücksichtigung der riesigen Literatur, welche sich mit der wirk-

lichen Bestimmung der Leitvermögen anorganischer und organischer Körper befaßt und mit großer Sorgfalt im schon oft angeführten Lehrbuch von *Kohlrausch* und *Holborn* (121) gesammelt ist und für die Verbesserung der Meßmethoden oft ausgezeichnete Winke enthält, nicht zu reden, wollen wir es doch versuchen, die uns bekannten Arbeiten über den Begriff der Leitfähigkeit und die Methoden zu ihrer Messung im folgenden Kapitel nach einheitlichen Gesichtspunkten zu gruppieren, wobei uns wiederum die eingangs p. 21—23 zitierten Werke vermehrt um:

Müller (152): Lehrbuch der Physik und Meteorologie Bd. II, p. 272;
Ostwald (171): Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre, p. 813;
Hoppe (98): Geschichte der Elektrizität, p. 250;

ausgezeichnete Dienste bei der Aufsuchung der nötigen Literatur geleistet haben.

Vorerst sei uns jedoch gestattet, auf den verschiedenen Gebrauch des Wortes Leitfähigkeit aufmerksam zu machen.

Nach unserer Ansicht können wir das gesamte Material in zwei große Gruppen A und B teilen, welche durch den bereits eingangs erwähnten, verschieden ausgelegten Begriff der Leitfähigkeit begrenzt werden.

A. Die erste Gruppe, auch in historischem Sinne die erste, geht von den anfangs ohne Kenntnisse der Polarisation ausgeführten, nach unsern heutigen Begriffen somit falschen Messungen mit Gleichstrom aus und entwickelt aber daraus die noch heute benutzten Gleichstrommethoden mit ihren Varianten, wozu in neuerer Zeit auch häufig der Wechselstrom tritt. Durch Kompensationsschaltung, Vermeidung oder numerische Berücksichtigung bestimmt sie nur den allein dem Elektrolyten zukommenden Widerstand w (Fig. 1) frei von allen Elektrodeneffekten. Wir wollen diese Methoden, sowie die damit gewonnenen Werte der Leitfähigkeit, die absoluten nennen.

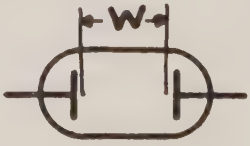


Fig. 1.

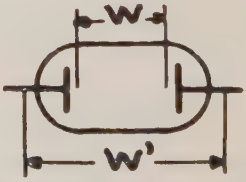


Fig. 2.

B. Die zweite Gruppe bestimmt prinzipiell mit Hilfe ihrer Methoden den Widerstand w' (Fig. 2) der ganzen Zelle,

bestehend aus Elektrolyt plus Elektroden, und nennt den reziproken Wert davon die Leitfähigkeit des Elektrolyten. Dabei wird der störende Einfluß der Elektroden je nach den angewendeten Hilfsmitteln (Frequenzsteigerung, Platinieren usw.) mehr oder weniger reduziert **nicht** aber **eliminiert.** Das wichtigste Beispiel dieser Gruppe ist die Kohlrauschmethode. Dazu lassen wir am besten *Taylor* (222) selbst reden:

> p. 2408. "The resistance of a solution in a conductivity cell is made up of the true resistance of the solution and certain phenomena which we shall call electrode effects."

Er glaubt, daß dieser 'true resistance' eine Konstante ist und als Grenzwert dargestellt werden kann (221):

> p. 2397. "Since the ideal conditions of being able to measure the true resistance at high frequencies approaching infinity cannot be realized to day because of errors from skin effects and inductance and capacity in the resistance cells and leads . . . and that the true electrical resistance can be obtained only by making resistance measurements at several different frequencies and extrapolating the resistance to infinite frequency . . ."

In diesem Sinne ist auch folgendes einleitende Programm verständlich (222):

> p. 2404. "In this research the writers have tried (1) to solve the ordinary mechanical and electrical difficulties connected with the measurement of the conductivity of electrolytes, (2) to make a fundamental study of the electrode phenomena and their bearing of the resistance and capacity of a solution in a conductivity cell at different frequencies and voltages, and (3) to eliminate the importance of these electrode phenomena as far as possible so as to make the apparent resistance of a solution in a cell nearly as possible only the true electrical resistance of the solution".

Siehe auch *Guillaume* (83) p. 40.

Der ganze Zweck aller dieser Untersuchungen ist vollständig klar und durchsichtig, apparent resistance $= w'$, true electrical resistance $= w$ und es ist $w = \lim w'$. Wir wollen diese Methoden sowie die damit gewonnenen Werte der Leitfähigkeit die relativen nennen.

Wir erkennen somit, daß z. B. die Frage nach der Abhängigkeit des Leitvermögens von der Frequenz, je nachdem die Arbeit der Gruppe A oder B zugehört, eine verschiedene ist und sie stellt somit für

Gruppe A ein rein molekularkinetisches Problem, für
Gruppe B die Abhängigkeit der Elektrodeneffekte von der Frequenz dar.

Aus dieser verschiedenen (bewußten oder nicht bewußten) Auffassung des Begriffs Leitfähigkeit resultieren, um es gleich als ein Beispiel vorweg zu nehmen, nach unserer Ansicht die Widersprüche in den bekannten Untersuchungen über die Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes von *Herwig* (94), *Cohn* (45) und *Oberbeck* (164). Dieses Problem wird uns später eingehender beschäftigen und wir kommen dann auf diese Arbeiten zurück.

Zweites Kapitel.

Die Methoden zur Bestimmung des Leitvermögens.

§ 1. Systematik der Methoden.

Wenn wir im speziellen nur die Literatur über den Begriff der Leitfähigkeit und die Methoden zu ihrer Bestimmung überblicken, erkennen wir, daß mit der Entdeckung einer elektrischen Leitfähigkeit auch bei Lösungen sich ein neues Arbeitsfeld eröffnet hat, das durch die Worte:

1. Leitfähigkeitsmessungen,
2. Elektrolyse,
3. Polarisation,
4. Elektromotorische Kraft

umschrieben ist.

Entsprechend unserer eigenen Arbeit widmen wir uns, um gleich eine Grenze anzugeben, vorzugsweise dem Gebiete 1, das sich ebenso rasch in Teilgebiete differenziert, je nach den verwendeten Stromquellen, wobei jedoch nicht ausgeschlossen ist, daß auch zuweilen die anderen Gebiete nützliche Beiträge liefern. Wir können im wesentlichen drei in ihren Anfängen zeitlich aufeinanderfolgende, dann aber parallel verlaufende Methodengruppen unterscheiden, die Art der Bestimmung des Widerstandes ist dabei ganz gleichgültig.

I. Gleichstrommethoden. — Siehe § 2. Übergangsmethoden.
II. Niederfrequenzmethoden. — Siehe § 3. Übergangsmethoden.
III. Hochfrequenzmethoden. — Siehe § 4.

Dabei ist allen Methoden in mehr oder weniger durchsichtiger Weise die a priori gemachte Annahme einer Invarianz des absoluten Leitvermögens zugrunde gelegt, insbesondere gestützt auf die ein-

gangs erwähnten Untersuchungen und Berücksichtigung der störenden Elektrodeneffekte durch:

I. Beibehaltung und Elimination.

a) Differenzmessung (Elektrodenverschiebung) z. B. (24), (91), (99), (131), (243) etc.

b) Kompensation (Gegenzelle) z. B. (9), (156), (217), (227) etc. (Balancing Cell Method (217))

c) Kompensation (Selbstinduktion oder Kapazität) z. B. (87), (121), (157), (219), (234) (253), etc.

d) Elimination (numerisch) z. B. (7), (131) etc.

e) Absichtliche Polarisation z. B. (140), (257) etc.

II. Vermeidung.

a) Elektrodenlose Methoden z. B. (14), (64), (86) etc.

b) Mit Hilfselektroden { elektrometrisch z. B. (73), (135), (181), (187), (209) etc. / potentiometrisch z. B. (54), (161) etc. / voltmetrisch z. B. (212) etc.

c) Polarisationsfreie Elektroden z. B. (14), (88), (175) etc.

III. Verminderung.

a) Steigerung der Frequenz z. B. (51), (58), (60), (93), (102), (239) etc.

b) Steigerung des Elekrodenquerschnittes z. B. (126), (239) etc.

c) „ der Elektrodenspannung z. B. (138), (217), (255) etc.

d) „ des Widerstandes z. B. (138), (217), (255) etc.

Da ist es wohl möglich, ja zumeist die Regel, daß eine Methode verschiedene oben angedeutete Möglichkeiten in sich vereinigt und somit an mehreren Stellen angeführt werden kann.

§ 2. Gleichstrommethoden.

Sie wurzeln direkt in den althergebrachten Methoden der Widerstandsbestimmung von Leitern 1. Klasse mit Gleichstrom durch Messen von Spannung und Stromstärke oder durch Substitution eines gleichen bekannten Drahtwiderstandes. Als Beispiel möge *Pouillet* (180) 1837 angeführt sein.

Aber bereits ein Jahr später erkennen wir bei *Lenz* (131) 1838 einen ersten Versuch, durch Variation des Elektrodenabstandes einen richtigen Wert für die Leitfähigkeit zu gewinnen, der allerdings noch an der inkonstanten Stromstärke scheitert. Einwandfrei wird

das Problem zum erstenmal 1844 von *Wheatstone* (243) gelöst, indem bei variablem Elektrodenabstand durch Variation eines dahinter geschalteten Drahtwiderstandes die Stromstärke und somit auch die Polarisation konstant gehalten wird. Diese Methode bildet die Grundlage zu den folgenden Untersuchungen: *Becquerel* (9) 1846; *Hankel* (91) 1846; *Horsford* (99) 1847 Kein Fortschritt bedeutet die 1850 von *Becker* (7) angeführte Methode, wobei der Einfluß der Polarisation in Rechnung gebracht und subtrahiert wird, weil beim Versuch die Polarisation nicht konstant gehalten wird, ist der angestrebte Zweck nicht erreicht. So wird denn diese Methode nur vom Autor selbst (8) weiter verwendet. Hingegen finden wir an *Horsford* anschließend die Untersuchungen von *Wiedemann* (247) 1856 und *Schmidt* (206) 1859.

Lag bis jetzt in den Methoden das Bestreben vor, den Einfluß der Polarisation zu kompensieren, so versucht *Beetz* (14) 1862 eine sogenannte polarisationsfreie Kombination, bestehend aus amalg. *Zn*-Elektroden in $ZnSO_4$ mit der Wheatstoneschen Brücke möglichst genau auszumessen, um nachher die $ZnSO_4$-Lösung als Eichflüssigkeit zu benützen. Siehe unsere Arbeit p. 73. Zugleich wird die Frage nach dem Übergangswiderstand in negativem Sinne entschieden und am Schlusse noch, zwar erfolglose, Versuche mit elektrodenlosen Methoden gegeben. (Siehe später unter Niederfrequenzmethoden.) Die polarisationsfreie Elektrode wird von *Paalzow* (175) 1869 wieder aufgegriffen und einer sehr genauen Meßmethode eingefügt, angewendet bei *Freund* (68) 1879. Zur gleichen Zeit finden wir Versuche von *Sirks* (210) 1869 auf Grund einer von *Bosscha* (24) 1859 angegebenen Stromverzweigung mit verschieden langen Zellen bei gleichbleibender Polarisation im Sinne von *Horsford* (99).

Und noch kurz vor Bekanntwerden der Kohlrausch-Methode treten die elektrometrischen Methoden auf den Plan, welche sich bis heute behauptet haben. Wir nennen *Fuchs* (73) 1875 und *Lippmann* (135) 1876, sowie die Anwendungen bei *Bouty* (29, 31) 1882 und *Rasehorn* (181) 1889. Einen Schönheitsfehler bilden die Untersuchungen von *Ewing* and *Mac Gregor* (62) 1876. (Siehe auch *Mac Gregor* (137) 1890.) Es genügt, wenn wir dafür auf *Beetz* (10) verweise.

Es folgt der Siegeszug der Kohlrausch-Methode, der aber indessen die Gleichstrommethoden nicht zu verdrängen vermag, sondern direkt den Anstoß zu ihrer weiteren Verbesserung gibt, inbesondere um die mit den verschiedenen Methoden gewonnenen Resultate zu

vergleichen. Wir nennen die auf Veranlassung von Kohlrausch ausgeführten Messungen durch *Tollinger* (227) 1877 und die unabhängig davon gemachte Fortsetzung durch *Neesen* (156) 1884 mit derselben Methode. (Bei Neesen p. 482 Tollhausen statt Tollinger.) Und 1888 ist es *Sheldon* (209), welcher auf Veranlassung Kohlrauschs Wechselstrom- und Gleichstrommethode miteinander vergleicht, fußend auf einer bereits 1886 von *Reinold* (187) gegebenen Schaltung. Ist nun die Tendenz vorhanden, durch allerlei Schikanen der Versuchsanordnung den wahren Widerstand eines Elektrolyten zu messen, so überrascht uns 1894 *Wildermann* (255) (siehe auch (254)) mit einer von Ostwald vorgeschlagenen Methode, welche an Einfachheit nichts zu wünschen übrig läßt, indem durch Ausdehnen des Elektrolyten zu einem sehr großen Widerstand aus der entsprechend großen Spannung und der Stromstärke der Gesamtwiderstand der Zelle bestimmt wird, der dann mit dem wahren Widerstand des Elektrolyten genügend übereinstimmen muß. Diese Methode, welche als typische Annäherungsmethode ihre volle Berechtigung hat, ist leider von Kohlrausch, dessen Methode doch selbst nur eine annähernde ist, nicht wohlwollend aufgenommen worden. Wir verweisen auf die im gleichen Jahre erschienene Kritik von *Kohlrausch* (114). Der Gedanke ist dann 1897 auf Veranlassung von Nernst durch *Malmström* (138) wiederum verfolgt worden, nämlich einen zu einem sehr großen Widerstand ausgebauten Elektrolyten ohne Rücksicht auf die Elektrodeneffekte wie einen gewöhnlichen mit der Wheatstoneschen Brücke zu messen. Die Idee schließt sich eng an *Beetz* (14) an, doch wählte letzterer noch sogenannte unpolarisierbare Elektroden. Eine Spannungs- und Widerstandserhöhung zum Zwecke besserer Annäherung führen auch die Engländer *Stroud* and *Henderson* (217) 1897 mit der von *Tollinger* (227) übernommenen Methode aus.

Wohl an die 20 Jahre sollten nun die Gleichstrommethoden hauptsächlich in ihrer Anwendung ruhen, was der großen Verbreitung der Kohlrausch-Methode zuzuschreiben ist. In die Zwischenzeit fallen die interessante Anregung von *Athanasiadis* (5) 1907, den Bürstenton des städtischen Gleichstromnetzes zu verwenden, sowie der Vorschlag *Grunmach* (81) 1909 mit absichtlich maximaler Polarisation zu arbeiten. Aber 1918 finden wir in *Newberry* (161, 162) einen erneuten Zweifler an der Kohlrausch-Methode und seine potentiometrische Methode dient dann 1920 *Eastman* (54) zu seinen Untersuchungen und 1921 wird von *Marie* and *Noyes* (140) mit Hilfe der Wasserstoffelektroden eine Gleichstrommethode eingeführt.

Den Übergang zu den Wechselstrommethoden, insbesondere Niederfrequenzmethoden, können wir bei *Beetz* (14) finden, indem durch häufiges Kommutieren des Gleichstromes der Polarisation entgegengearbeitet wird.

§ 3. Niederfrequenzmethoden.

Vorweggenommen seien die historisch interessanten, jedoch nie zu praktischer Bedeutung gekommenen elektrodenlosen Methoden mit in einem geschlossenen elektrolytischen Leiter induzierten Strömen. Die Grundlage bildet die Beobachtung *Faradays* 1836, wonach auch in einem geschlossenen elektrolytischen Leitungssystem Ströme induziert werden können. Erste, wenn auch erfolglose Versuche, die Möglichkeit zu polarisationsfreien Widerstandsmessungen an Elektrolyten auszubeuten, finden wir bei *Beetz* (14) 1862 am Schlusse seiner Abhandlung. Bessere Erfolge zugleich mit einiger Abweichung in Bezug auf die vom *Kohlrausch* gegebenen Werte für das Leitvermögen bei *Guthrie* and *Boys* (86) 1880, 1908 ist das Problem von *Cohen* (42) wieder aufgegriffen worden. Siehe § 5 Hochfrequenzmethoden.

Eine neue Ära für die Bestimmung der Leitfähigkeit eröffnet sich durch die Einführung des Wechselstromes mit der klassischen Arbeit von *Kohlrausch* und *Nippold* (126) 1869. (Über Vorläufer dieser Arbeit siehe *Kohlrausch* (107) Bd. II p. 3.) Die neue Methode wird den elektrodenlosen Methoden nach *Beetz* (14), sowie der Gleichstrommethode *Paalzow* (175) parallel gestellt, welch letztere bekanntlich beide mit Vermeidung der Polarisation arbeiten, indem es daselbst p. 281 heißt: „Außer den beiden genannten Methoden, die Polarisation auszuschließen, bietet sich leicht eine dritte dar, nämlich die Anwendung sehr kurz dauernder Ströme“ und weiter p. 282: „Man vermeidet nämlich diese Nachwirkung der Polarisation vollständig, wenn man immer paarweise gleiche Induktionsstöße in abwechselnder Richtung anwendet.“ Wir wollen vorerst die nun werdende Kohlrausch-Methode in ihrer historischen Entwicklung bis zu ihrer endgültigen Fassung, wie sie ja aus der Praxis allgemein bekannt ist, kurz darstellen. Natürlich rief der vermehrte Gebrauch zu mannigfachen Verbesserungen, so vorerst am Sinusinduktor als Stromquelle. Die nachträglich bald erkannte doch vorhandene Polarisation wurde studiert und platinierte Elektroden eingeführt, *Kohlrausch* (108). 1885 finden wir die Wheatstonesche Brücke mit dem Weberschen Dynamometer als Nullinstrument im Ge-

brauch (*Kohlrausch* und *Grotrian* (122)) und 1879 folgt das Induktorium als Stromquelle in Verbindung mit dem Telephon als Nullinstrument (*Kohlrausch* (109)) und endlich 1883 gibt *Kohlrausch* (111) seiner Methode die definitive Fassung, so wie wir sie heute noch gebrauchen. Daß dabei Hand in Hand eine Verbesserung der Widerstandszellen sowie der Vergleichswiderstände ging, versteht sich von selbst und mag in den Ges. Abhandlungen nachgeblättert werden.

Mit dieser definitiven Anordnung: Brücke, Induktorium, platinierte Elektroden, Telephon, wie sie in den Lehrbüchern auch beschrieben ist, vgl. p. 22, sind nun eine Unsumme von Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt worden — wir verweisen auf die Tabellen in *Kohlrausch* und *Holborn* (121) — und es mutet einen schon merkwürdig an, wenn dieses ungeheure Zahlenmaterial heute angezweifelt und nur als Annäherung eingeschätzt werden soll.

Während diese sog. Kohlrausch-Methode von *Kohlrausch* selbst sowie seinen Mitarbeitern unverändert beibehalten wurde bis auf unsere heutigen Tage, hat sie sich von anderer Seite die verschiedensten Eingriffe gefallen lassen müssen. Jede neue Wechselstromquelle, jeder neue als Nullinstrument geeignete Apparat wurde dafür ausprobiert und gab oft Anlaß zu einer neuen Methode. Gefäßen und Vergleichswiderständen erging es ebenso, so daß die Variationsmöglichkeiten Legion sind.

Wir wollen rein summarisch die zur Verwendung gekommenen Wechselstromquellen und Nullinstrumente aufzählen, sowie jeweils die ersten damit gemachten Arbeiten.

An Wechselstromquellen finden wir:

Sinusinduktor: Kohlrausch (108, 126);
Induktorium (Unterbrecher gleichgültig): Kohlrausch (109, 110);
Rotierender Kommutator: Edlund (55), Arrhenius (3), Whetham (244);
Differentialinduktor: Elsas (57, 58);
Wechselstromsirene: Dolezalek (50), Washburn and Bell (240);
Mikrophonsummer: Dolezalek (50), Ubisch (230), Nernst und Lerch (160) p. 841;
Rotierender Wechselstromgenerator: Duddell (51), Bouty et Foussereau (33);
Vreeland Oscillator: Rein-Wirtz (186) p. 15, Taylor (221—225);
Hochfrequenzgeneratoren: siehe § 4.

An Nullinstrumenten finden wir:

Elektrodynamometer (Weber): Kohlrausch (108, 117, 122, 126, 109), Wien (252);
Bellatisches Dynamometer: Vicentini (235—237);
Telephon (ohne und mit abstimmbarer Membran): Kohlrausch (110, 111, 113), Taylor (221);
Optisches Telephon: Wien (248);
Elektrometer: Cohn (45);
Vibrationsgalvanometer: Wolcott (257);
Wechselstromgalvanometer: Hibbart (96), Taylor (221);
Saitengalvanometer: Dunin-Borkowski (52);
Gleichstromgalvanometer: Fitzpatrik (65), Pfleiderer (179), Seargent (208), Ubisch (230), Whetham (244, 245), Morgan (149), Morgan and Hildburg (150), Hildburg (97).
Fadenelektrometer: Greinacher (79).

Über Widerstandsgefäße und Vergleichswiderstände siehe § 5. Mit der Einführung des Wechselstromes zur Widerstandmessung hat es *Kohlrausch* nicht an Zuschriften pro et contra gefehlt. Um die Kontinuität in der angefangenen Betrachtung nicht zu stören, gehen wir darauf in einem besonderen 5. Paragraphen dieses Kapitels ein; nicht immer war und ist ein schlechtes Minimum durch den Elektrolyten verursacht, besonders haben die Vergleichswiderstände eingehende Untersuchungen hervorgerufen.

Die Verwendung von Wechselstrom legt es nahe, Versuche mit gesteigerter Wechselzahl zu unternehmen. Grenzen wir etwa die Niederfrequenzmethoden durch die mit Hilfe eines Induktoriums im Maximum erreichbaren Frequenzen nach oben ab, so wollen wir die Fortsetzung als Übergangsmethoden mit Verwendung mittlerer Frequenzenzahl ansetzen und nach oben gegen die Hochfrequenz der Radiotelegraphie abgrenzen. Es liegt natürlich auf der Hand, daß scharfe Grenzen nicht zu ziehen sind. Indem an Stelle des Induktoriums andere Wechselstromquellen höherer Frequenz treten, bleibt deswegen der Charakter der Kohlrauschschen Methode doch erhalten. Die Einführung dieser neuen Wechselstromquellen liegt zumeist darin begründet, entweder direkt vergleichende Untersuchungen bei höheren Frequenzen anzustellen oder aber in der Forderung eines rein sinusoidalen Verlaufes der Stromspannungskurven verbunden mit einer bessern Tonfrequenz im Telephon (*Vernon* (234) p. 90). Sie werden überhaupt von *Taylor* (221) p. 2397 als

einzig richtige Methode hingestellt, weil die Verwendung von Hochfrequenz neue Fehlerquellen wie Skineffekt hinzubringen. Sämtliche hierher gehörige Arbeiten sind neuen Datums und mit einer einzigen Ausnahme (*Vernon* 234)) amerikanischen Ursprungs. Ihre Aufzählung genügt:

Smith and *Moss* (212) 1913;
Washburn and *Bell* (240) 1913;
Vernon (234) 1914;
Taylor and *Curtis* (225) 1915;
Taylor and *Acree* (221—224) 1916;
Washburn (239) 1916;
Washburn and *Parker* (241) 1917;
Eastman (54) 1920.

Als Übergang zu den nun anschließenden Hochfrequenzmethoden mag *Duddell* (51) angeführt werden.

§ 4. Hochfrequenzmethoden.

Wie bei der Übersicht über die Niederfrequenzmethoden möchten wir auch hier vorerst die elektrodenlosen Methoden nennen.

Die ersten Versuche finden wir bei *Thomson* (226) 1889. Zwischen zwei Schwingungskreisen (primärer und sekundärer) werden Schichten von Elektrolyten gebracht und ihre Dicke variiert, bis im Sekundärkreis keine Wirkung mehr auftritt. Die angewendeten Frequenzen sind von der Größenordnung 10^8/sek. Diese Versuche dienen *Cohn* (44) noch zu der schon eingangs erwähnten, im gleichen Jahre erscheinenden theoretischen Abhandlung, wonach erst Lichtfrequenzen das Ohmsche Gesetz in Frage stellen können. Die Thomsonsche Methode ist 1897 wiederum von *Erskine* (60) aufgenommen und verbessert worden.

Die Priorität, hochfrequente Wechselströme in der Brückenkombination zu Leitfähigkeitsuntersuchungen verwendet zu haben, kommt *Nernst* (158) 1897 zu (mittels gedämpfter Schwingungen). Der Sekundärkreis mit der Brücke ist dabei vorerst noch nicht auf Resonanz eingestellt, als Schwingungserreger haben wir Knallfunkenstrecke. An Stelle der Sekundärfunkenstrecke (evtl. Heliumröhre) als Nullinstrument kommen 1904 (*Nernst* und *Lerch* (160)) Schloemilchzelle und Telephon. Löschfunkenstrecke und Poulsenlampe wurden 1913 von *Hertwig* (93) ausprobiert, und 1919 finden wir die Glühkathodenröhre bei *Joachim* (102) (vgl. *Sullivan* (217a)). Man vergleiche hierzu die Darstellung bei *Martens* (141a) p. 88.

Isoliert stehende Arbeiten stellen die Untersuchungen von *Broca* und *Turchini* (36) 1906 (mit Hilfe der Jouleschen Wärme), sowie *Fritsche* (69) 1915 (mit Hilfe der Dämpfung) dar.

Hier ist es auch der Platz, die Untersuchung von *Geitler* (74) 1910 anzuführen, welche den Einfluß gedämpfter Schwingungen auf das Leitvermögen eines Elektrolyten, mit der Kohlrausch-Methode gemessen, untersucht und zu einem negativen Ergebnis kommt. Interessanter wäre allerdings aus später zu entwickelnden Gründen diese Untersuchung durch Verwendung blanker Elektroden statt platinierter geworden.

§ 5. Für und wider die Kohlrausch-Methode.

Wir haben bereits in den vorherigen Paragraphen Gelegenheit gehabt, anzudeuten, daß die Einführung des Wechselstromes zu Widerstandsmessungen durch Kohlrausch eine große Anzahl Arbeiten pro et contra zutage gefördert hat, welche alle möglichen Fragen behandeln, wie:

Wechselstrom und Wheatstonesche Brücke,
Abhängigkeit des Leitvermögens von der Frequenz,
Polarisation durch Wechselstrom,
Einfluß des Platinierens,
Konstruktion der Vergleichswiderstände,
Konstruktion der Widerstandszellen,
Varianten in der Kohlrauschschen Schaltung,
Kompensationsversuche der Polarisation,
Verwendung des Telephons,
Anomalien der Leitfähigkeit, etc. etc.

Als Literatur über die Verwendung des Wechselstromes in der Wheatstoneschen Brücke hat uns gedient: *Kohlrausch* (115); *Fröhlich* (71, 72); *Rayleigh* (182); *Wien* (248, 249); *Abraham* (1); *Nernst* (158) und insbesondere *Vernon* (234).

Das schwierigste Kapitel in dieser Beziehung bildet wohl eine kritische Einordnung der Arbeiten, welche sich mit der Frage einer Abhängigkeit des Leitvermögens von der Frequenz beschäftigen. Dabei müssen wir uns über die verschiedene Verwendung des Begriffs Leitfähigkeit, wie wir es in § 2 p. 28 dargestellt haben, ganz genau Rechenschaft geben und bedenken, daß für unsere Kritik die ungleiche und nicht immer genau beschriebene Verwendung der Elektroden und ihrer Oberfläche immer störend wirkt. Die Frage nach einer Abhängigkeit ist somit bei allen Arbeiten

(einzige Ausnahme *Eastman* (54)) identisch mit der Frage nach der Größe der noch vorhandenen Polarisation bei Gebrauch der Kohlrausch-Methode. Somit können wir sagen, daß alle diejenigen Untersuchungen, welche absichtlich oder nicht absichtlich unter Mitwirkung einer merkbaren Polarisation durchgeführt wurden, auch eine Abhängigkeit des Leitvermögens von der Frequenz aufweisen müssen. Dabei müssen wir auch die Versuche über Gleichstrom- und Wechselstromwiderstand eines Elektrolyten mit einbeziehen, weil ja der Gleichstrom nur einen Spezialfall des Wechselstromes darstellt (vgl. *Kohlrausch* und *Holborn* (121) p. 8).

In diesem Sinne finden wir eine merkbare Abhängigkeit von der Frequenz oder einen Unterschied zwischen Gleichstrom- und Wechselstromwiderstand, z. B.:

1. *Herwig* (95) 1876, p. 73:

„Der spezifische Widerstand der Flüssigkeiten gegen starke Induktionsströme wird im Vergleich mit Drahtwiderständen kleiner,
a) wenn die elektromotorische Kraft der Induktion wächst,
b) wenn der Querschnitt der Flüssigkeit abnimmt,
c) wenn die Länge der Flüssigkeitsschicht zunimmt."

p. 76: „. . ., daß die Schnelligkeit, mit welcher eine gegebene Elektrizitätsmenge einen polarisierbaren Flüssigkeitsapparat im starken Induktionsstrome durchfließt, die Größe der Polarisation sehr erhöht." Vgl. *Herwig* (94), p. 603.

2. *Oberbeck* (164) 1879, p. 222:

„Der Widerstand einer Flüssigkeit, berechnet aus Versuchen mit schnell wechselnden Strömen, ist nicht konstant, sondern hängt wesentlich ab von der Anzahl der Stromwechsel. Je größer dieselbe ist, um so kleiner der Widerstand." Vgl. *Oberbeck* (165—168.)

3. *Wien* (251) 1896, p. 64:

„Nach der Kohlrauschschen Methode mißt man statt w demnach

$$w + \Delta w + \frac{l}{2 n^2 C (w + \Delta w)}."$$

Vgl. *Wien* (252) sowie (248—250).

4. *Duddell* (51) 1904, siehe unsere Arbeit p. 25.
5. *Taylor* and *Acree* (211) 1916, siehe unsere Arbeit p. 29., vgl. *Taylor* and *Acree* (222—224).
6. *Newberry* (161) 1918 ohne eindeutige Resultate.
7. *Eastman* (54) 1920 Abhängigkeit im Sinne der Gruppe A p. 28 unserer Arbeit.

Diesen Arbeiten gegenüber stellen wir diejenigen, welche keine Abhängigkeit des Leitvermögens von der Frequenz kon-

statieren können, indem sie unter der Voraussetzung einer vollständigen Gültigkeit des Ohmschen Gesetzes (keine Gültigkeit siehe *Eucken* (61) 1909) die Polarisation bewußt oder unbewußt im Experiment bereits vermeiden oder vermindern oder konstant lassen und demnach die Kohlrausch-Methode stützen, z. B.:

1. *Tollinger* (227) 1877, p. 515:

   „Jedenfalls ist aber die Übereinstimmung der Werte hinreichend, um ersehen zu können, daß die mittelst der Induktionsströme gefundenen Leitungsvermögen sich von den mit konstanten Strömen ermittelten nicht wesentlich unterscheiden; . . .“

2. *Cohn* (45) 1884, als Wiederholung der Versuche Oberbecks (164) mit einer „leichten Abänderung“ (p. 653), p. 667:

   „Die Widerstände beider Flüssigkeiten ändern sich nicht um ein Prozent, wenn die Zahl der Stromwechsel in der Sekunde von 100 bis 25 000 variiert.“

3. *Bouty* et *Foussereau* (33) 1885, p. 425:

   „La méthode des courants alternatifs fournira donc de bons résultats pour les liqueurs concentrées ou moyennement étendues, mais à la condition expresse d'employer de très grandes électrodes en platine platiné, comme l'a recommandé M. Kohlrausch, et surtout de n'introduire dans les quatre branches du pont aucune résistance métallique, non rectiligne.“

4. *Ostwald* (170) 1885, p. 220:

   „Durch passende Verstellung der Kontaktfeder am Unterbrecher wurde dafür gesorgt, daß die Zahl der Stromwechsel etwa zwischen 30 und 600 in der Sekunde variierte. Die nachstehende Zusammenstellung erweist die vollkommene Gleichheit der unter so verschiedenen Bedingungen erhaltenen Einstellungen des Gleitkontaktes.“

5. *Sheldon* (209) 1888, p. 138:

   „Man muß der Methode der Wechselströme auch Genauigkeit zugestehen, denn von den vielen direkt verglichenen Versuchen, welche gemacht sind, zeigen keine einen Unterschied, den man nicht zu den gewöhnlichen Beobachtungsfehlern rechnen würde.“

6. *Kohlrausch* (113) 1893, siehe p. 25 unserer Arbeit.

7. *Smith* and *Moss* (212) 1913:

   „Der Widerstand bleibt trotz der Variation der Frequenz von 0 bis 2300 auf 0,05 % konstant.“ Fortschr. d. Phys. 1913.

8. *Marie* and *Noyes* (140) 1921.

Im engen Anschluß an diese Untersuchungen stehen jene, welche die durch Gleichstrom oder Wechselstrom verursachte Größe der Polarisation verfolgen, und da die Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden von fundamentaler Bedeutung ist, den Einfluß blanker und platinierter Elektroden studieren. Die erste Untersuchung stammt

bekanntlich von *Kohlrausch* (107a) selbst. Zur Orientierung haben uns folgende Arbeiten gedient: *Beetz* (11—14), *Blondelot* (22), *Bouty* (25—32), *Broca* (35), *Colley* (46), *Crova* (47), *Dunin-Borkowski* (53), *Falk* (63), *Fousserau* (67), *Ghost* (75), *Gordon* (76), *Grumbach* (84), *Haak* (88), *Kellner* (103, 104), *Kohlrausch* (119), *Krüger* (127, 128), *Marsh* (141), *Mortimer* and *Pearce* (151), *Smits* (213), *Varley* (233), *Vaillant* (232), *Warburg* (238), *Wiedeburg* (242), *Wien* (251) u. a. m., und es sind alle darin einig, daß der Wechselstrom Polarisation verursacht und die Größe außer von dem Material der Elektroden auch von der Größe der Oberfläche abhängt, insofern eine Oberflächenvergrößerung wie Platinierung stark reduzierend auf die Polarisation einwirkt. Besonders erwähnen möchten wir die oszillographischen Aufnahmen, *Reichinstein* (185) und *Taylor* and *Acree* (221), sowie die Möglichkeit einer Platinierung von Glaselektroden, *Meillère* (143) 1920.

Inwiefern die Ansichten über die Größe der zu verwendenden platinierten Platineelektroden zur praktischen Vermeidung der Polarisation auseinandergehen, möge die folgende Zusammenstellung ergeben:

Eine Widerstandszelle wird als praktisch polarisationsfrei erklärt:

Kohlrausch (113)

p. 237:	35 cm^2 platiniert	bis 8 Ω abwärts	Induktorium
p. 238:	10 „ „	„ 50 Ω „	„
p. 240:	blanke Elektroden	Widerst. × Elektrod. Fl. größ. als 250 Ohm cm^2	„

Malmström (138)

p. 335:	11 cm^2 platiniert	bis 1000 Ω abwärts	m. komm. Gleichstr.
	blank	einige 100000 Ω	„ „ „

Kohlrausch und *Holborn* (121)

p. 56:	1 cm^2 platiniert	bis 100 Ω abwärts	Induktorium
	10 „ „	„ 10 Ω „	„

Taylor and *Acree* (223)

p. 2421:	1 $Zoll^2$ platiniert	bis 100 Ω abwärts	1000 Perioden

Washburn (139)

p. 2448:	10,4 cm^2		
	non platinized	spez. Lf. 1,6 · 10^{-7}—10^{-6}	1000—5000 Period.
	lightly „	„ „ 10^{-6}—10^{-4}	„

well platinized spez. Lf. 1,6 · 10^{-4}—10^{-2} 1000—5000 Period.
heavily „ „ „ 10^{-2}—10 „

Dies nur als Auswahl.

Im Interesse der Vollständigkeit geben wir noch als hauptsächlichste Literatur für die Konstruktion von Vergleichswiderständen: *Chaperon* (39, 40), *Bouty* et *Foussereau* (33), *Elsas* (58), *Nernst* (157), *Curtis* and *Grover* (48);

für besondere Konstruktionsangaben in den Widerstandsgefäßen außer *Kohlrausch*: *Grotrian* (77), *Pfeiffer* (178), *Wiedemann* (255), *Taylor* (222), *Washburn* (239), mit einer Theorie der Gefäße, *van Zoeren* (261), *Smith* (211), *Vernon* (234) p. 99.

Dem Telephon insbesondere auch als Fehlerquelle ist folgende Literatur gewidmet: *Elsas* (56), *Wien* (250), *Taylor* and *Acree* (222, 223), *Vernon* (234), *Washburn* and *Bell* (240), *Wietlisbach* (253), *Abraham* (2).

Dabei sind die ältern Arbeiten in *Kohlrausch* und *Holborn* (121) gebührend berücksichtigt, wo auch dieser Teil leicht ergänzt werden kann.

Die einfachste Plausibelmachung über die entstehende Polarisation durch Wechselstrom haben wir in *Wiedemann* (246) p. 476 gefunden (vgl. auch *Starke* (215) p. 291). Wir lassen *Wiedemann* am besten selbst sprechen: „Freilich ist bei dieser Methode (gemeint Kohlrausch) die Polarisation prinzipiell nicht ausgeschlossen. Wenn z. B. der erste positiv gerichtete Strom eine Polarisation $+\alpha$ hervorruft, welche bis zum Eintritt des zweiten gleichstarken negativen sich nicht ändert, so erzeugt der letztere für sich die Polarisation $-\alpha$, hebt also, wenn wir annehmen, daß sich die gebildeten Gase stets wieder vereinen, die Polarisation $+\alpha$ völlig auf. Abwechselnd ist also die Polarisation α und o . . .“ Das Kriterium dazu wäre somit $\int_0^T i dt = 0$, was z. B. beim Induktorium schon gar nicht eintrifft. Somit liefert immer jede zweite Halbwelle sagen wir $\int_0^{T/2} i dt$ Polarisation, und die Unschädlichmachung ist nicht durch die Verwendung des Wechselstromes allein bedingt. Daher haben wir auch die große Menge Verbesserungsvorschläge für die Kohlrausch-Methode, indem man versucht, durch zweckmäßiges Einschalten von:

Kapazitäten: *Nernst* (157), *Taylor* (219), *Kohlrausch* (121), *Haagen* (87), *Vernon* (234);

Selbstinduktionen: *Wietlisbach* (253), *Wien* (251), *Orlich* (169);

Verwendung nur elektrolytischer Leiter: *Nernst* (157), *Maltbey* (139);

absichtliche Polarisation: *Wolcott* (257), *Nernst* (157, 160), *Déguisne* (49);

bei Beibehaltung des Induktoriums das Telephon vollends zum Schweigen zu bringen (vgl. *Starke* (215) p. 291—296). Daneben von vorwiegend amerikanischer Seite das Bestreben $\int_0^T i dt = 0$ zu realisieren und neue Wechselstromquellen auszuprobieren, wie *Washburn* and *Bell* (240), *Taylor* and *Curtis* (225), *Taylor* and *Acree* (221), auch *Vernon* (234) p. 5 u. 90.

Weitere Verbesserungsvorschläge finden wir bei *Ostwald* (172), *Morgan* (148, 149), *Taylor* (219).

Die von *Lehmann* (130), *Lohnstein* (136) (siehe p. 73 unserer Arbeit), *Sachanow* (197) u. a. m. gefundenen Anomalien in der Leitfähigkeit sind vielleicht auf Polarisationseffekt zurückzuführen. Wir haben uns damit noch nicht beschäftigt.

Allen diesen Verbesserungsvorschlägen, die Polarisation durch geeignete Hilfsmittel, wie Kapazitäten, Selbstinduktionen usw. zu kompensieren, finden in der Praxis große Verwendung. Wir haben aber bereits angedeutet, daß wir auch auf andere Weise den Zweck ebenfalls erreichen können, ohne Dazwischenschalten dieser Hilfsapparate. Dieser Untersuchung sei der nächste Paragraph gewidmet.

Drittes Kapitel.

Das Leitvermögen als vierfacher Grenzwert.

§ 1. Die vier Grenzwerte des Leitvermögens.

Wie wir aus den Darstellungen der vorherigen Paragraphen entnehmen konnten, ist über die *Kohlrausch*-Methode viel geschrieben und gestritten worden. Und warum?

Wenn es uns darauf ankommt, das von allen Elektrodeneffekten befreite Leitvermögen, unser sog. absolutes, zu bestimmen, so haben wir seit langem deren Methoden genug, welche sich den Bedingungen der Gruppe A unterordnen. Indem wir mit Vorteil auf diese Methoden z. B. von *Horsford* (99), *Beetz* (14), *Paalzow* (175), *Lippmann* (135), *Tollinger* (227), *Stroud* and *Henderson* (217), *Newberry* (161), *Eastmann* (54), *Grunmach* (81) etc. greifen, sind wir wenig-

stens sicher, theoretisch einwandfreie Resultate zu bekommen, deren Genauigkeit nur eine Funktion der Apparate und der chemischen Definition der Substanz ist. Sie erfordern allerdings mehr Arbeit als die approximierenden Methoden und dies ist mit ein Grund, daß die Kohlrausch-Methode als typischer Vertreter der Gruppe B dominiert.

Aber ihre Verwendung in der ursprünglichen Fassung genügt nicht immer, Hilfsmittel zur Verbesserung sahen wir im vorherigen Paragraphen aufgezählt, ihnen gegenüber stehen aber noch andere Verbesserungsmöglichkeiten, welche wir vorerst kurz an einigen Beispielen skizzieren wollen.

Daß eine Vergrößerung der Elektrodenoberfläche die Polarisation verringert, ist eine allbekannte Tatsache, die wir bereits p. 41 erwähnt haben. So empfehlen:

Richards und *Lewis* (190)

Die Metallelektroden mit dem Pulver desselben Metalls zu umgeben.

Bouty et *Foussereau* (33) p. 419:

„Deux méthodes ont été signalées comme fournissant des mesures exactes de la résistance des liquides: l'une, fondée sur l'emploi de l'électromètre et dont nous avons fait exclusivement usage dans nos recherches antérieures, et à l'abri de toute critique, puisqu'elle élimine absolument l'influence de la polarisation des électrodes; l'autre consiste à affaiblir cette polarisation jusqu'à la rendre négligeable, en augmentant le plus possible la surface utile des électrodes et en ayant recours à des courants alternatifs de la plus courte durée possible. . .“

Kohlrausch und *Holborn* (121) p. 56:

„Polarisation. Diese Fehlerquelle ist bei richtiger Behandlung unerheblich. Ihre Wirkung nimmt außer mit steigender Wechselzahl der Schwingungen mit dem Wachsen des zu bestimmenden Widerstandes ab. . .“

Bouty et *Foussereau* (33) p. 40 unserer Arbeit.

Arrhenius (3) p. 16:

„Par la méthode, décrite ici, on parvient à mesurer, avec une exactitude suffisante, des résistances de 100 000 ohms sans employer plus de deux couples de Daniell comme générateur du courant. . .“ (24~, plat. Elekt.)

Washburn (239) p. 2456 und 2457:

„The Elimination of Polarisation:

a) By Platinisation and Increase of Frequency;

b) By Compensation and Increase of Frequency.“

Taylor and *Acree* (223) p. 2421:

„We can, therefore, conclude that one inch platinized electrodes give nearly the true electrical resistance of these solutions when the resistance is above 100 ohms.

As it was found that the change in resistance with change in frequency of any solution in a cell with bright platinum electrodes becomes smaller and smaller as the frequency increases, we attempted to eliminate the ‚electrode effects', or polarization, and thus obtain the true electrical resistance of the solution, by extrapolating the resistances to infinite frequency."

Duddell (51) p. 342: Siehe p. 25 unserer Arbeit.

Nernst (158) p. 624:

„Elektrolytische Widerstände von 25—13000 Ω lassen sich auf Bruchstücke von Prozenten sicher bestimmen, wobei jede Störung durch Polarisation wegfällt" ($\sim$ ca. $6 \cdot 10^6$).

Kohlrausch (113) p. 237: Siehe p. 25 unserer Arbeit.

Malmström (138) p. 335:

„Bei Anwendung von platinierten Elektroden von ca. 11 cm^2 Oberfläche lassen sich Widerstände über 1000 Ohm ohne Schwierigkeit und auf einige Zehntel Prozent richtig messen, falls man den jedesmal kommutierten Gleichstrom nur kurze Zeit schließt.

Widerstände von einigen hundertausend Ohm ab lassen sich schon wie Drahtwiderstände behandeln, auch ohne daß die Elektroden platiniert sind."

Wildermann (255) p. 250:

„. . . , also je größere Widerstände wir zu messen haben, um so besser wird sich eine Methode auf Grundlage des obigen Prinzipes durchführen lassen."

(Gleichstrommethode, siehe unsere Arbeit p. 33)

und p. 251:

„Mit der Schaffung einer größern konstanten elektromotorischen Kraft ist uns infolgedessen auch die Möglichkeit gegeben, größere Widerstände, und in viel weiteren Grenzen als bisher, auf Grund der Messung von Stromstärken zu bestimmen." Vgl. auch *Chaperon* (39).

Nernst (157) p. 649:

„Die Schwingungszahl der Wechselströme ist in dem von mir untersuchten Intervall (etwa 100—2000 Unterbrechungen pro Sek.) auf die Resultate gänzlich ohne Einfluß. . ."

p. 651:

„Wir werden diese Resultate dahin verallgemeinern dürfen, daß Kondensatoren aus Platin, bei denen der Abstand der Elektroden über 5 mm beträgt, für Flüssigkeiten, deren Leitfähigkeit unter 2×10^{-10} liegt, als polarisationsfrei anzusehen sind." Siehe hier auch über die evtl. größeren Fehler, verursacht durch sog. Widerstandskompensatoren.

Oberbeck (164) p. 223:

„Die Verminderung des Widerstandes von Flüssigkeiten durch Vermehrung der Anzahl der Stromwechsel in der Zeiteinheit muß als eine neue, für unsere Auffassung von der elektrischen Strömung bedeutungsvolle Tatsache angesehen werden." Siehe auch unsere Arbeit p. 39.

Herwig (99) p. 73. Siehe unsere Arbeit p. 39.

Cohn (45) p. 649 die Bemerkung über Oberbeck und Herwig, sowie p. 40 unserer Arbeit.

Wien (248) p. 613:

„F. Kohlrausch hat beide Fehler verkleinert, indem er große platinierte Elektroden anwandte, wodurch c vergrößert wird, und indem er die Schwingungszahl möglichst hoch wählte."

Wien (251) p. 64. Siehe unsere Arbeit p. 39.

Vernon (234) p. 90:

„Die Frequenz soll vollständig konstant und wegen der Polarisation und Empfindlichkeit des Telephons ziemlich hoch sein."

p. 100 empfiehlt er platinierte Netzelektroden.

Hier müssen wir drei weitere große Gebiete der Literatur anschließen, welche direkt oder indirekt Beiträge liefern.

Es handelt sich um Arbeiten, welche die durch eine elektrolytische Zelle gehende Stromstärke in ihrer Abhängigkeit von der angelegten Spannung untersuchen und naturgemäß zum Schluß kommen müssen, daß der Gesamtwiderstand der Zelle mit wachsender Spannung abnimmt. Wir nennen: *Elsenberg* (59), *Fritschi* (70), *Schröder* (207), *Guillaume* (82, 83), *Greeff* (78).

Greeff (78) p. 22:

„Bei wachsender Stromstärke sinkt der innere Widerstand zuerst schnell, dann langsamer werdend nähert er sich asymptotisch einem Grenzwert. . .

. . . Die Wechselstrommessungen ergaben durchweg niedrigere Werte als die mit konstantem Strom; doch konnte mit jeder von den beiden Methoden obiges Verhalten konstatiert werden."

p. 26:

„Es gelten also die in § 5 (eben obiges Zitat) aufgestellten Sätze von der Abhängigkeit des innern Widerstandes von der Stromstärke nicht nur für galv. Elemente, sondern auch für Zersetzungszellen (Voltameter)."

Fritschi (70) p. 68:

„1. Der Widerstand der Elektrolyte ist in meßbarer Weise von der Stromstärke abhängig."

„2. Einer großen Stromstärke entspricht ein kleiner Widerstand der Flüssigkeit und umgekehrt ist eine Abnahme der Stromintensität von einer Zunahme des Leitungswiderstandes begleitet."

„3. Hohe Stromstärken bedingen eine mehr als verhältnismäßige Steigerung der Variation der Leitungsfähigkeit." etc.

„Die bei den zahlreichen, von einer großen Zahl von Physikern nach den verschiedenen Methoden bis anhin ausgeführten Messungen über den Widerstand elektrolytischer Flüssigkeiten stets zutage getretenen beträchtlichen Differenzen in den Versuchsergebnissen finden wahrscheinlich zum großen Teil ihre einfache Erklärung in der konstatierten Abhängigkeit des Leitungswiderstandes von der Stromstärke" etc. etc.

Ganz analoge Sätze bei *Elsenberg* (59).

Ferner dienen unserm Zweck die Untersuchungen über die Größe der Elektrolyse (Elektrodenmaterialverlust evtl. -gewinn) als Funk-

tion von der Frequenz und es wird gezeigt, daß der Effekt mit wachsender Frequenz abnimmt und praktisch verschwindet. Wir nennen: *Le Blanc* und *Schick* (20); *Schick* (198), sowie möglicherweise auch die Grenze des Gleichrichtereffekts elektrolytischer Zellen bei wachsender Frequenz.

Dann alle Untersuchungen über die Größe der Polarisation (evtl. elektromotorischer Kraft) und die genaue Bestimmung des innern Widerstandes einer Zelle evtl. auch Elementes. Hier müssen wir schon auf eine auch nur annähernd komplette Zusammenstellung der Literatur verzichten. Wir haben bereits p. 41 Erwähnung getan und fügen noch bei: *Streintz* (216); *Haagn* (87); *Koch* und *Wüllner* (106); *Richarz* (189); *Guthe* (85); *Fritschi* (70); *Seargent* (208); *Block* (21); *Uppenborn* (231); *Carhart* (38).

Dabei wird der innere Widerstand (abgesehen vom Falle der Konzentrationsänderungen natürlich) als eine Konstante angesehen und die elektromotorische Gegenkraft irgendwie unschädlich gemacht, sonst muß notwendigerweise der innere Widerstand stark von der Ladungs- resp. Entladungsstromstärke abhängen, wie z. B. bei *Uppenborn* (231). Somit geben auch diese Methoden Beiträge zur Leitfähigkeitsmessung.

Dies möge genügen. Aus der hier angeführten Literatur, sowie insbesondere den angeführten Zitaten, welche sich indessen beliebig vermehren lassen, geht deutlich hervor, daß bei einer Bestimmung des Leitvermögens mit Hilfe einer Methode im Sinne der Gruppe B ($w = \lim w'$) wir zur Annäherung vier Wege zur Verfügung haben und es wird jeweils

$$w' = w$$

bei der vorgeschriebenen Genauigkeit durch:

1. Steigern der Frequenz,
2. „ des Elektrodenquerschnittes,
3. „ der Elektrodenspannung,
4. „ des Widerstandes,

oder auch bei Verwendung zweier oder mehrerer dieser Forderungen zugleich.

Indem wir den Gleichstrom als einen Spezialfall des Wechselstromes betrachten, bekommen wir folgende 15 und nur 15 Möglichkeiten von Kombinationen obiger Forderungen zu Untersuchungsmethoden, wovon bereits einige in der Praxis angewendet wurden.

Dabei soll das Zeichen ∞ nicht in mathematischem

Sinne als unendlich groß, sondern in physikalisch-experimentellem Sinne als sehr groß oder genügend groß aufgefaßt werden, und in der folgenden Tabelle nach unserer Ansicht als wirksamster Bestandteil bei den betreffenden Methoden. Willkürlich herausgegriffene Beispiele mögen zur Orientierung dienen.

.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Frequenz	∞				∞	∞	∞				∞	∞	∞		∞
Querschnitt		∞			∞			∞	∞		∞	∞		∞	∞
Spannung			∞			∞		∞		∞	∞		∞	∞	∞
Widerstand				∞			∞		∞	∞		∞	∞	∞	∞

Ad 1 : *Duddell* (51); *Oberbeck* (164) etc.
Ad 2 : *Kohlrausch* (113); *Cohn* (45); *Malmström* (138) etc.
Ad 4 : *Kohlrausch* (113); *Chaperon* (39); *Malmström* (138) etc.
Ad 5 : *Washburn* (239); *Taylor* and *Acree* (223) etc.
Ad 9 : *Bouty* et *Foussereau* (33); *Nernst* (157); *Arrhenius* (3); *Malmström* (138) etc.
Ad 10: *Wildermann* (255) etc.
Ad 13: *Nernst* (158) etc.
Ad 15: *Nernst* (158) etc.

Wir erkennen, daß alle Varianten noch nicht durchprobiert sind, diese Anordnung soll uns jedoch den Weg zum nächsten Paragraphen weisen, und es wäre interessant, einmal das Verhältnis der Widerstände zweier Elektrolyte auf alle 15 Arten zu bestimmen.

§ 2. Deutung der Widersprüche in § 5 (Kap. II).

Wie aus unserer vorherigen Darstellung zu entnehmen ist, wird bei einer Bestimmung der Leitfähigkeit nach relativen Methoden (Gruppe B) dieselbe als ein Grenzwert dargestellt, und es eröffnet sich nun von selbst die Frage: Sind die vier Grenzwerte

1. untereinander gleich?
2. dem mit Gleichstrom nach absoluten Methoden (Gruppe A) bestimmten Wert des Leitvermögens gleich?

Dies ist nichts anderes, als die ganz allgemeine Formulierung der Frage:

Sind die mit der Kohlrausch-Methode gewonnenen Werte einwandfrei?

Oder: Sind sie von der Frequenz (im Sinne Gruppe B) abhängig? Das heißt: Ist die Polarisation auf das gewünschte Maß reduziert?

Wir postulieren vorläufig als unbewiesene Behauptung, daß alle fünf Grenzwerte

1. gestützt auf die vorherigen Auszüge aus der Literatur,
2. gestützt auf unsere eigenen Untersuchungen,

mindestens bei einer geforderten Genauigkeit von sagen wir vorläufig 1 % übereinstimmen. Wir können uns dies auch ohne weiteres so plausibel machen, daß wir sagen:

1. Für wachsende Elektrodenspannung und wachsenden Widerstand haben wir sicher einen identischen Grenzwert, die Polarisation wird dabei nicht vermindert, sie bleibt in ihrer vollen Größe, sondern sie hat nur numerisch einen immer kleiner werdenden Einfluß.

2. Für wachsende Frequenz und wachsenden Elektrodenquerschnitt gibt uns die Wiensche Formel (*Wien* (251) p. 64, siehe unsere Arbeit p. 39) denselben Wert.

Nun folgt aber daraus zwingend, daß, wenn wir durch die Wahl unserer Apparatur bereits in einem solchen Grenzwert sind (z. B. durch Platinieren), wir **nicht** die Abhängigkeit einer andern Größe (z. B. von der Frequenz) bei nicht unerhört gesteigerter Genauigkeit prüfen können. Damit sind wir in die Lage versetzt, die verschiedenen Resultate der Arbeiten pro et contra Kohlrausch zu vergleichen. Zur Vereinfachung der Schreibweise wollen wir uns folgender Symbole bedienen:

w' = Widerstand von Elektrolyt + Elektroden vgl. p. 28,
w = Widerstand des Elektrolyten allein,
$w_\sim$ = Widerstand bei Wechselstrom,
$w_=$ = Widerstand bei Gleichstrom,

und für die vier Grenzwerte:

$$\lim_{n\to\infty} w' \quad ; \quad \lim_{q\to\infty} w' \quad ; \quad \lim_{V\to\infty} w' \quad ; \quad \lim_{w\to\infty} w'$$

n = Frequenz,
q = Elektrodenquerschnitt,
V = Elektrodenspannung,
w = Widerstand des Elektrolyten allein, siehe oben.

Wir wollen nun nicht jeden Satz, jede Behauptung, welche sich in der Literatur über diese Punkte vorfinden, analysieren, sondern nur einige markante Beispiele, insbesondere diejenigen, welche wir bereits zitiert haben, aufgreifen.

Kohlrausch ist sich über die verschiedenen Möglichkeiten einer Annäherung bereits klar und schreibt (*Kohlrausch* und *Holborn* (121) p. 10):

„Damit die Wirkung der Polarisation bei Wechselströmen verschwindet, wird eine gewisse Flächengröße der Elektroden verlangt, die um so beträchtlicher sein muß, je langsamer der Stromwechsel geschieht und je kleiner der zu messende Widerstand ist."

„. . . Es genügen aber für schlecht leitende Flüssigkeiten, also große Widerstände, oft auch blanke oder ganz schwach platinierte Elektroden."

Die Platinierung hat Kohlrausch bereits in seiner zweiten Abhandlung (*Kohlrausch* (108) p. 301), welche die neue Methode betrifft, eingeführt.

Herwig (95), siehe unsere Arbeit p. 39, folgert als erster ganz richtig, bei Verwendung blanker (zuweilen auch platinierter) Elektroden:

$$1. \quad w = \lim_{V \to \infty} w'_{\sim}$$

$$2. \quad w = \lim_{w \to \infty} w'_{\sim}$$

und auch die paradox klingende Schlußfolgerung betreffend der Frequenz (p. 76, unsere Arbeit p. 39) begreifen wir, wenn wir annehmen, daß beim großen Induktorium die Spannung größer war als beim kleinen, denn man kann wohl mit wachsender Frequenz und abnehmender Elektrodenspannung eine Widerstandszunahme konstruieren. (Siehe unsere Kurven.) Dies als Berichtigung unsererseits auf die Bemerkung *Cohns* (45) p. 649 über die Arbeit Herwigs.

Oberbeck (164) p. 215, mit blanken feinen Platindrähten findet natürlich

$$w'_{\sim} = f(n) \qquad \text{und}$$

$$w = \lim_{n \to \infty} w'_{\sim}$$

Cohn (45) p. 653 wiederholt die Oberbeckschen Versuche mit einer „leichten Abänderung" (siehe unsere Arbeit p. 40) und findet

$$w'_{\sim} = \text{konstans.}$$

Ganz klar, denn er verwendet neben der „leichten Abänderung" 15 cm^2 große platinierte Elektroden (p. 657) und ist bereits nahe einem Grenzwert.

Die Streitursache *Wien* (248, 250) - *Kohlrausch* (113) bildet die Platinierung. *Kohlrausch* weigert sich nur zuzugeben, daß sein gemessenes w ein Grenzwert ist und bleibt, auch bei extremster Platinierung, und somit nicht beliebig genau sein kann.

Duddell (51) zeigt in vollkommenerer Weise das bereits von *Oberbeck* (164) konstatierte Resultat

$$w'_{\sim} = f(n) \qquad \text{und}$$
$$w = \lim_{n \to \infty} w'_{\sim}$$

mit blanken Elektroden und maximalleitender Schwefelsäure. Wir wollen bei dieser Arbeit nur die jeweilige Umrechnung in den spez. Widerstand als unstatthaft verurteilen, denn der gesamten Anordnung Elektrolyt plus Elektroden kommt eigentlich eben kein spez. Widerstand zu.

Taylor and *Acree* (221) drücken deutlich aus, daß nur

$$w = \lim_{n \to \infty} w'$$

richtig ist.

Überhaupt bei allen diesen, der Gruppe B zugehörigen Untersuchungen drückt sich unzweideutig die bewußte oder unbewußte Annahme aus, daß alle vier Grenzwerte für w identisch sind, sonst könnte nicht für beliebige Wechselzahlen immer wieder

$$w_{=} = w_{\sim}$$

gefunden worden sein, d. h. die von Kohlrausch gefundenen Werte (nach Gruppe B) mit den Gleichstromwerten (nach Gruppe A) zu identifizieren.

Tollinger (227) findet:

$$w_{=} = w_{\sim}$$

wobei sein $\quad w_{\sim} = \lim_{q \to \infty} w'_{\sim}$ ist.

Als Wechselstromquelle dient das Induktorium.

Bouty et *Foussereau* (33) finden:

$$w_{=} = w_{\sim}$$

weil sie bereits $\quad w_{\sim} = \lim_{\substack{q \to \infty \\ w \to \infty}} w'_{\sim}$ verwenden.

Die verwendete Frequenz ist dabei 100. Allerdings differieren ihre Werte für $w_{=}$ und $w_{\sim}$ und es ist

$$w_{=} < w_{\sim}$$

was sie experimentellen Fehlern zuschreiben. Wir glauben, daß dies hier nicht der Fall ist, sondern es ist in der Tat

$$w_{=} < w_{\sim}$$

weil sie $w_{=}$ absolut und $w_{\sim}$ relativ messen.

Ostwald (179) findet mit platinierten Elektroden selbstverständlich:

$$w'_{\sim} = \text{konst.}$$

Sheldon (209) mißt $w_{=}$ absolut und $w_{\sim}$ relativ und findet

$$w_{=} = w_{\sim} \qquad \text{wo} \qquad w_{\sim} = \lim_{q \to \infty} w'_{\sim}$$

weil er platinierte Elektroden verwendet.

Malmström (138) muß $w_{=} = w_{\sim}$ finden, denn er mißt mit platinierten Elektroden. Ferner stellt er fest

$$w_{=} = \lim_{\substack{q \to \infty \\ w \to \infty}} w'_{=}$$

Nernst (158) zeigt, daß

$$w = \lim_{\substack{n \to \infty \\ q \to \infty \\ V \to \infty}} w'_{\sim} = \lim_{\substack{n \to \infty \\ V \to \infty}} w'_{\sim}$$

Daß *Arrhenius* (3) p. 6 mit 24periodigem „Wechselstrom“ (kommutiertem Gleichstrom) und platinierten Elektroden gute Werte bekommt, daran ist nicht der Wechselstrom schuld, sondern die verwendeten großen Widerstände im Vereine mit den platinierten Elektroden.

§ 3. Wahl der Methode.

Wie stellen wir uns nun zur Arbeit *Eastmans* (54) (vgl. p. 27)? Nehmen wir einmal an, sie existiere nicht, und stellen wir uns auf den Standpunkt *Cohns* (44), daß für Unterlichtfrequenzen das Ohmsche Gesetz gilt, dann muß

$$w = \lim_{n \to \infty} w' = \lim_{q \to \infty} w' = \lim_{V \to \infty} w' = \lim_{w \to \infty} w'$$

sein, und wir erkennen die Möglichkeit einer Bestimmung des Wertes w entweder durch die sog. absoluten Methoden, welche zwar ursprünglich auf Gleichstrom zugeschnitten waren, jedoch ebensogut für Wechselstrom verwendbar sind. Ist das w im Sinne der Gruppe A (entsprechend der theoretischen Untersuchung *Cohns* (44)) von der verwendeten Frequenz unabhängig, so ist es auch ganz gleichgültig, bei welcher Wechselzahl wir die Messung vornehmen. Für physika-

lische Begriffe die einzig richtigen Methoden sind die absoluten, welche mit unsern heutigen Hilfsquellen, wir denken nur z. B. an die gemachten Fortschritte im Elektrometerbau, mit hoher Präzision ausgeführt werden können.

Den approximativen Methoden, die Kohlrausch-Methode inbegriffen, weisen wir die Gebiete der angewandten Physik zu, welche keinen Anspruch auf extrem gesteigerte Genauigkeit machen. Dort verspricht die Kohlrausch-Methode in ihrer ursprünglichen kompendiösen Anordnung bei möglichst einfacher Handhabung maximalen Erfolg. Dies ist und bleibt der Zweck dieser Methode. Sie vereinigt bei relativ hoher Wechselzahl, relativ hoher Spannung im Sekundärkreis des Induktoriums, großer Elektrodenfläche infolge Platinierens, Telephon als Nullinstrument, die denkbar günstigste Konstellation, und sollte z. B. aus irgend welchem Grunde das Platinieren nicht angewendet werden können, so zeigen unsere Grenzwertbetrachtungen, wie man sich leicht durch Spannungs-, Frequenz- oder Widerstandssteigerung helfen kann, ohne Hinzufügen von Kapazitäten oder Selbstinduktionen, um die vorhandene Phasenverschiebung zu parieren. Allerdings kommt dann, je nachdem, das Telephon als Nullinstrument nicht in Betracht.

Die Verbesserungsvorschläge, insbesondere von amerikanischer Seite, so berechtigt sie sind, dürfen wir eigentlich nicht unterstützen, denn sie nehmen der Kohlrausch-Methode ihre Einfachheit infolge komplizierterer Handhabung der nötigen Apparate und geben eben, wenn auch dann mit jeder gewünschten Genauigkeit, prinzipiell nur einen Annäherungswert, und der wahre Wert muß durch Grenzübergang konstruiert werden. Wohl aber zur experimentellen Untersuchung dieses Grenzwertes ziehen wir sie mit Erfolg heran.

Die theoretische Ableitung *Cohns* (44), eine Unabhängigkeit des Leitvermögens (im Sinne der Gruppe A) von der Frequenz, solange letztere noch unter Lichtfrequenz bleibt, ist gegen *Herwig* (95) und *Oberbeck* (164) gerichtet, trifft aber diese nicht, weil letztere eben eine Abhängigkeit des Leitvermögens im Sinne der Gruppe B postulieren und damit theoretisch wie experimentell recht haben. Nur müssen wir die experimentelle Beweisführung *Cohns* beanstanden, weil dies mit einer approximativen Methode nach unserer Ansicht unzulässig ist. Sie zeigt uns aber im Verein mit andern Arbeiten, daß eine Abhängigkeit des Leitvermögens von der Frequenz im Sinne der Gruppe A numerisch sehr klein sein muß, sonst wäre sie aufgefallen.

Dies führt uns nun automatisch zur zweiten Frage: Hat *Eastman* (54) recht?

An der mit hoher Präzision ausgeführten Messung bemängeln wir die ungenügende Berücksichtigung der schon vorhandenen Arbeiten, es werden nur *Kohlrausch* (121) und *Sheldon* (209) zitiert, neben *Taylor* and *Acree* (221), sowie zwei Werte angegeben:

KCl normal : Leitfähigkeit mit	Gleichstrom	0,11170
„ „ „ „	Wechselstrom (1000 Perioden)	0,11177

Jeder Wert soll dabei mit 0,02% Fehler behaftet sein, somit bleibt als Rest eine Differenz von 0,03% im gewünschten Sinne und es ist

$$w_{=} < w_{\sim}$$

Dies ist natürlich noch lange kein Beweis, und bereits ist wiederum dieses Resultat durch *Marie* and *Noyes* (140) angezweifelt worden. Eine solche Kleinheit der Abweichung kann nie und nimmer auch bei Verwendung großer platinierter Elektroden mit approximativen Methoden gefunden werden. Es wäre sehr zu wünschen, wenn diese Arbeit mit Hilfe des Elektrometers nachkontrolliert würde. Insbesondere wäre sie bei verschiedenen Frequenzen auszuführen. Entweder erweist sie sich als richtig oder als falsch. Im ersteren Falle freilich steht die Sache schlimm. Dann ist eben die Leitfähigkeit eine Funktion der Frequenz und muß für jeden Frequenzwert definiert werden, dann aber ist auch die Ableitung *Cohns* (44) falsch und die absolute Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes, das dieser Ableitung als Axiom zugrunde gelegt ist, in Frage gestellt. Dies gibt Anlaß zu neuen Präzisionsmessungen.

Zum Schluß müssen wir noch die Darstellung der Kohlrausch-Methode in den Lehrbüchern, als ob darin der Wechselstrom allein die Polarisation vermeide, rügen. Siehe z. B. *Grimsehl* (80) 1920 II, p. 203; *Riecke* (194) 1919 II, p. 157; oder *Reychler* (188) 1901, p. 217, wo mit den Worten „de grande fréquence“ nur Induktionsfrequenz gemeint ist.

II. Experimenteller Teil.

Erstes Kapitel.

Die Apparatur.

§ 1. Formulierung der Aufgabe.

Gestützt auf unsere kritische Durchsicht der vorhandenen Literatur im ersten Teil dieser Arbeit haben wir es uns zur Aufgabe gemacht, einen Beitrag zur Gruppe B (siehe p. 28 Definition) zu liefern, d. h. experimentell die vierfache Annäherungsmöglichkeit an den p. 47 gefolgerten Grenzwert zu verfolgen. Dabei haben wir uns der experimentellen Untersuchung bei wachsendem Eigenwiderstand des Elektrolyten, weil trivial, enthalten. Daß oft Altbekanntes wiederholt werden mußte, mag im Interesse eines abgeschlossenen Ganzen entschuldigt werden.

Wir haben uns folgender Elektroden bedient:

1. Platinelektroden,
2. sog. unpolarisierbarer Elektroden,
3. Quecksilberelektroden,

um einen vorläufigen Überblick zu bekommen.

Im folgenden werden wir vorerst unsere Meßmethode beschreiben, dann die Resultate unserer Untersuchungen beifügen.

Was wir also messen, ist der Gesamtwiderstand einer elektrolytischen Zelle, den wir in Übereinstimmung mit andern Autoren als komplex annehmen und zwar zusammengesetzt aus dem nur dem Elektrolyten zukommenden Widerstand w, vermehrt um denjenigen verursacht durch Elektrodeneffekte. Dabei lassen wir es ganz dahingestellt, ob wir es hier mit einer bereits primär vorhandenen gegenelektromotorischen Kraft (z. B. *Wietlisbach* (253) p. 53), oder mit einer Polarisation, die eine sekundäre gegenelektromotorische Kraft hervorruft oder der Zelle eine zusätzliche Kapazität gibt (diese beiden letzteren sind die momentan herrschenden üblichen Ansichten), oder als Übergangswiderstand (z. B. *Elsenberg* (59)) zu

tun haben. Wie dem auch sei, alle Ansichten finden wir in der Literatur vertreten, falls nicht, wie auch vielfach üblich, alles einer Veränderlichkeit des dem Elektrolyten zukommenden Widerstandes zugeschrieben wird, was wir bereits p. 46 erwähnt haben und als typischer Vertreter *Fritschi* (70) genannt sein möge. Sie dienen natürlich, sinngemäß übertragen, ebenso gut unserem Zwecke wie die obigen Arbeiten.

Was für eine Rolle bei allen diesen Untersuchungen die chemische Beschaffenheit der Materialien spielt, weiß jeder, der schon ähnliche Versuche unternommen hat. Ihren größten Einfluß hat sie bei der Frage nach den sog. unpolarisierbaren Elektroden. Die von uns verwendeten Präparate, sowie das destillierte Wasser waren die im Handel erhältlichen. Das Quecksilber jedoch haben wir nach den üblichen Methoden gereinigt und im Vakuum destilliert.

§ 2. Die Versuchsanordnung.

Sie ist nach längeren systematischen Voruntersuchungen bedingt einerseits durch den Wunsch, mit derselben Meßanordnung die gesamte dreifach unendliche Mannigfaltigkeit in der Variation von Frequenz, Spannung und Querschnitt zu erfassen, andererseits durch die endliche Grenze der im Institut vorhandenen Apparatur. Zudem handelte es sich lediglich um eine Übersicht und nicht um eine Präzisionsmessung für einen wohldefinierten Fall.

So haben wir uns prinzipiell der Kohlrauschschen Meßanordnung (Brücke) bedient.

Schon die Variation der Frequenz von 15 bis zu 50860 Perioden pro Sekunde verlangte eine Anordnung der Brücke, welche von induktiven und kapazitiven Einflüssen möglichst befreit ist. Die Wahl fiel auf eine fest montierte Brückenkombination mit Schleifkontakt, welche nach den Angaben von Herrn Prof. *H. Zickendraht* im hiesigen Institut konstruiert und mir gütigst zur Verfügung gestellt wurde. Große Vorteile bieten daran die gestreckten, parallel gezogenen und auf das notwendigste reduzierten Leitungsbahnen. Der Gefälldraht besteht aus 0,1 mm dickem Nickelin mit einem Gleichstromwiderstand von 39,89 Ohm. Die Zuführungen für Stromquelle und Nullinstrument sind stöpselbar.

Da es bei unseren Messungen darauf ankam, vorerst den größtmöglichen Einfluß der Elektrodeneffekte zu erzielen, um ihren Verlauf studieren zu können, haben wir unsere Elektrolyte stets in der maximalleitenden Form verwendet und die dazu nötigen

Vorschriften dem Tabellenmaterial des schon mehrfach zitierten Buches von *Kohlrausch* und *Holborn* (121) entnommen. Dazu haben wir noch die Kapazität der Zelle möglichst klein gewählt.

Als Zelle diente je nach den zur Verwendung kommenden Elektroden ein U-förmiges Gefäß nach *Kohlrausch* oder ein H-förmiges.

Die Temperatur wurde durch ein großes Wasserbad stetsfort auf $18{,}0 \pm 0{,}1^{\circ}$ Celsius konstant gehalten.

Die verwendeten Wechselstromquellen waren:

1. für Niederfrequenz in größerem Bereich (bis 500 Perioden) variierbar ein rotierender Wechselstromgenerator mit einem Dreiphasenmotor gekuppelt;
2. für Niederfrequenz von 15,0–80,0 Perioden das im hiesigen Institut montierte Brown-Boveri Aggregat (*Hagenbach* (89));
3. für Hochfrequenz eine Philips-Senderöhre mit Schwingungskreis. Details dazu geben wir weiter unten.

Die Frage des Nullinstrumentes ließ sich nicht ohne weiteres lösen. Das Telephon schied vollends aus, weil eben die maximal auftretenden Polarisationseffekte sehr oft gar keines oder dann nur ein sehr schlechtes Minimum erkennen ließen. Nach einigem Herumprobieren zeigte sich jedoch ein Ausweg in der Verwendung eines Gleichstromgalvanometers nach Hartmann und Braun in Verbindung mit einem Detektor. Doch machte die Schaltung, insbesondere bei Niederfrequenz, Schwierigkeiten und trotz vielen Vorversuchen mußten wir uns zu der in Fig. 3 skizzierten Anordnung bequemen, d. h. Detektor und Galvanometer hintereinander. Dabei sind wir uns des Fehlers wegen der vorhandenen Gleichstromkomponente vollständig bewußt, allein, wie im nächsten Paragraphen gezeigt werden soll, hat diese Art der Minimumbestimmung recht befriedigende Resultate gezeitigt und ihren Zweck erfüllt. Das Problem der Verwendung des Gleichstromgalvanometers ist bereits von mehreren Seiten in einwandfreierer Weise als hier gelöst worden, wie wir nachträglich bei der Durchsicht der diesbezüglichen Literatur entdeckt und p. 36 vermerkt haben, so daß eine Nachkontrolle und Erweiterung unserer Versuche vorteilhaft auf dieser Grundlage geschehen kann.

Einiger Worte bedarf noch der Hochfrequenzschwingungskreis. Wie gesagt, diente als Generator eine Philips-Sende-

röhre (8 Volt, 500 Volt) in der Zenneck-Schaltung (vgl. *van Aalst* (5 a) p. 35) und die Brücke wurde in dem auf Resonanz abgestimmten Sekundärkreis hinter Selbstinduktion und Kapazität gelegt. Die aus Kapazität und Selbstinduktion nach der Thomsonschen Formel berechnete Wellenlänge war 5899 m, was einer Frequenz von 50860 entsprach. Zudem hatte Herr Prof. *H. Zickendraht* die Freundlichkeit, diese Welle in der Versuchsstation für Radiotelegraphie aufzufangen und den berechneten Wert zu bestätigen. Eine Frequenz von der Größenordnung 50000 haben wir im Hinblick auf die *Duddell*schen (51) Untersuchungen gewählt, weil dann die Phasenverschiebung unmerklich zu werden beginnt. Zugleich ist dies nach *Le Blanc* und *Schick* (20) ungefähr die obere Grenze einer Wechselstromelektrolyse. Zur Kopplung dienten zwei Flachspulen von je 8800000 cm Selbstinduktion, welche mir in verdankenswerter Weise von der Firma F. Klingelfuß & Co. zur Verfügung gestellt wurden. Es erübrigt sich eine eingehende Darstellung über diese Art der Wechselstromerzeugung, da sie bereits die größte Verwendung gefunden hat und es genügt, wenn wir auf die Literatur hinweisen, welche uns gedient hat. *Zenneck* (259, 260); *Rein-Wirtz* (186); *Möller* (147); *Meißner* (144); *Joachim* (102).

Die Elektrodenspannung haben wir elektrometrisch gemessen. Zur Verfügung stand uns ein Quadrantenelektrometer System Kleiner neuester Konstruktion aus den Werkstätten der Firma Trüb, Täuber & Co. Die für den Gebrauch des Elektrometers im allgemeinen, für das unsrige im speziellen, notwendige Literatur finden wir in: *Kohlrausch* (120) p. 614, *Chwolson* (41) Bd. IV 1 p. 318, *Müller-Pouillet* (153) Bd. IV 1 p. 277, *Jaeger* (100) p. 167, *Berndt* (15) p. 429, *Kleiner* (105) p. 226, *Mülly* (155) p. 237, *Mülly* (154), *Trüb, Täuber & Co.* (229), wodurch eine nähere Beschreibung dieses vorzüglichen Instrumentes überflüssig wird.

Wir haben das Elektrometer sorgfältig justiert und für Niederfrequenz mit Normalelementen, für Hochfrequenz mit einem Hochfrequenzpotentiometer (vgl. *van Aalst* (5 a) p. 42) geeicht. Für Spannungsmessungen an Wechselstrom kommt nur die idiostatische Schaltung in Betracht (*Jaeger* (100) p. 392; *Kohlrausch* (120) p. 627).

Für die Schaltung gilt in erster Annäherung:

$$V^2 = C \cdot \alpha \qquad \text{also} \qquad V = \sqrt{C \cdot \alpha}$$

wo V die zu messende Spannung, α den Skalenausschlag im Winkel-

maß und C eine Konstante bedeuten. Für genügend kleine Winkel ist der abgelesene Skalenausschlag dem Winkel direkt proportional, so daß für α die Skalenwerte eingesetzt werden können. Verstehen wir unter α gleich den doppelten Ausschlag (nach links und nach rechts), so ergab die Eichung für

Niederfrequenz $C = 0{,}8257$
Hochfrequenz $C = 0{,}8593$.

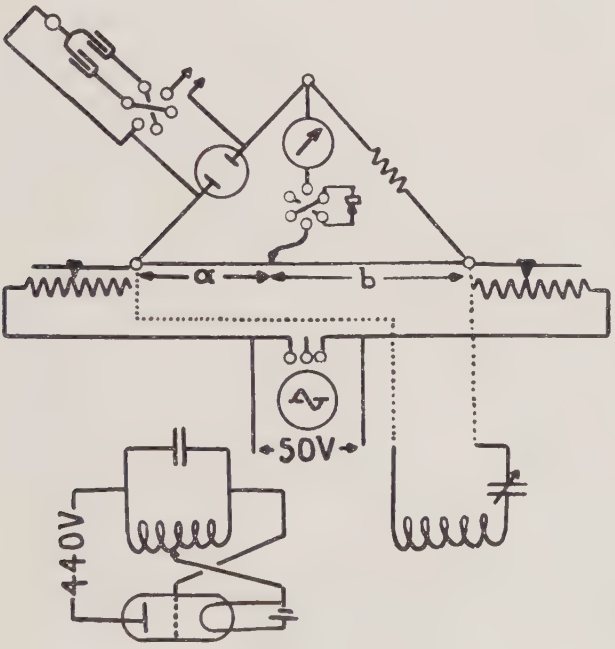


Fig. 3.

Der Skalenabstand betrug 160,0 cm, also 160 Skalenteile nach unserer Ablesung. Die Annäherung an die obige Formel war für den in Betracht kommenden Bereich eine vollkommene. So ergab sich

für 1,0187 Volt $C = 0{,}8234$
„ 5,5459 „ $C = 0{,}8290$.

Die Eichung blieb während der ganzen Zeit wirklich konstant, was jeden Monat mit Hilfe der Normalelemente nachkontrolliert wurde.

Als Vergleichswiderstand diente ein zwischen zwei Fußklemmen ausgespannter, 0,1 mm starker Nickelindraht mit einem Gleichstromwiderstand von 0,0394 Ohm pro Millimeter Länge (vgl.

van Aalst (5a) p. 43). Der mit Gleichstrom gefundene Widerstand ist in diesem Falle nach *Zenneck* (259) ohne weiteres auch für Hochfrequenz anzunehmen.

Die der Brücke zugeführte Spannung der Wechselstromquelle haben wir (ausgenommen bei Hochfrequenz) anfänglich durch Glühbirnen, später durch elektrolytische Widerstände aus $CuSO_4$ mit *Cu*-Elektroden variiert, so daß das definitive Schaltungsschema Fig. 3 resultierte.

§ 3. Der Minimumverlauf auf der Brücke.

Natürlich haben wir an unzähligen Beispielen vorerst den Verlauf des Minimums auf der Brücke quantitativ verfolgt. Aus der Fülle der Resultate seien nur einige markante Beispiele herausgegriffen, welche unsere Methode erläutern und zugleich die Genauigkeit illustrieren sollen.

Es ist ja klar, daß der Detektor nicht immer so angesprochen hat, wie diese relativ exakten Kurven es vermuten lassen. Wer je mit Detektoren gearbeitet hat, kann dies bestätigen und weiß, wie unberechenbare Einflüsse auf seine Wirkungsweise stören können. Ließ der Ausschlag am Galvanometer eine Veränderung am Detektor erkennen, so half entweder die Herstellung einer neuen Bruchfläche oder eine Reinigung mit Alkohol, als letztes Mittel nach langem Gebrauch neue Kristalle.

Wir lassen hier den Vergleich zweier Osrammetallfadenlampen zu 50 Kerzen (als Beispiel zweier wesentlich induktions- und kapazitätsfreier Widerstände) folgen.

1. Bei 40periodigem Wechselstrom ergibt der Minimumverlauf am Galvanometer als Funktion der Stellung des Brückenkontaktes für die beiden Stellungen des Detektors:

a) Detektor: Stellung I (Kurve 1).

Brücke in cm	38	40	42	44	46	48	50	52	54	56	58	60	62	64
Galvanometer	13,8	9,5	5,8	3,2	1,3	0,4	0,1	0,2	0,6	1,8	4,0	6,9	11,2	16,2
	13,9	9,4	6,0	3,1	1,4	0,3	0,1	0,1	0,5	1,8	4,1	6,9	11,3	16,4
	13,7	9,5	5,9	3,1	1,3	0,4	0,1	0,1	0,6	1,8	4,2	6,7	11,3	16,3
Mittel	13,8	9,43	5,9	3,13	1,33	0,37	0,1	0,13	0,57	1,8	4,1	6,83	11,3	16,3

b) Detektor: Stellung II (Kurve 2).

Brücke in cm	38	40	42	44	46	48	50	52	54	56	58	60	62	64
Galvanometer	13,7	9,3	5,7	3,0	1,2	0,3	0,0	0,1	0,4	1,6	3,5	6,8	10,5	14,1
	13,0	8,8	5,4	2,9	1,2	0,2	0,0	0,1	0,4	1,3	3,3	6,7	10,4	14,0
	12,8	8,4	5,0	2,6	1,0	0,2	0,0	0,0	0,5	1,9	4,0	6,8	10,8	15,3
Mittel	13,2	8,83	5,37	2,83	1,13	0,23	0,0	0,07	0,43	1,6	3,6	6,77	10,6	15,1

Werden die oberen Mittelwerte positiv gerechnet, so müßten die untern sinngemäß negativ bezeichnet werden.

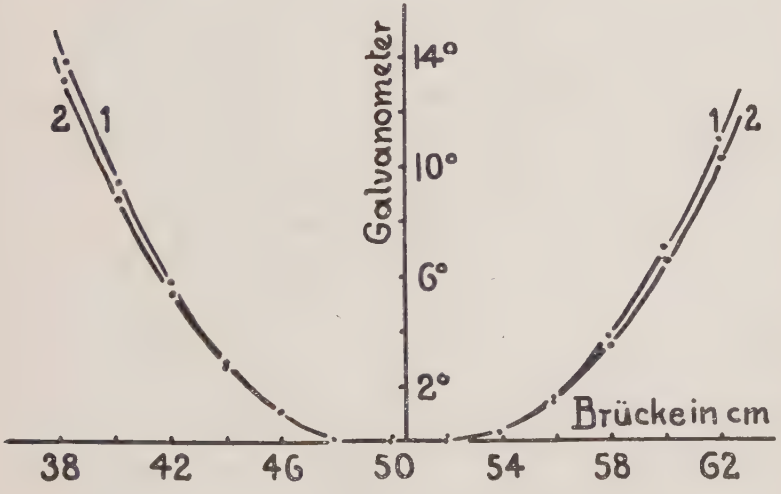


Fig. 4.

Fig. 4 gibt das geometrische Bild.

Dabei hätte die 2. Kurve nach unten gezeichnet werden sollen wegen des entgegengesetzten Ausschlages am Galvanometer. Wir erkennen die gute Symmetrie der beiden Kurvenäste derselben Kurve, sowie die Nähe der Kurve 2 zur Kurve 1.

2. Der Verlauf der Kurven legt es nahe, die Lage des Minimums aus dem arithmetischen Mittel der Brückenwerte für gleichen Galvanometerausschlag zu gewinnen. Im folgenden ist dies geschehen, dabei sind jeweils beide Detektorstellungen zu berücksichtigen, und wir erhalten für dieselben Glühbirnen:

Galvanometer:	20°	15°	10°	5°
Detektor: Stellung I	65,9	64,1	61,8	59,0
	34,8	37,0	39,2	42,0
	100,7	101,1	101,0	101,0
Detektor: Stellung II	64,4	64,0	61,8	58,8
	36,4	36,8	39,2	42,0
	100,8	100,8	101,0	100,8

Mittel: 100,9, somit $a = \frac{100,9}{2} = \mathbf{50,45}$

$b = 100 - a = \mathbf{49,55.}$

3. Als Kontrolle mit dem Telephon ergibt sich bei vollständiger Tonlosigkeit für mein Ohr für das Minimum:

50,4; 50,4; 50,4; 50,5; 50,5; 50,4; 50,5; 50,5

Mittel: $a = \mathbf{50,45}$ $b = 100 - a = \mathbf{49,55.}$

Wir wollen in Zukunft unter einer Minimumskurve stets die Mittelkurve zwischen den Kurven 1 und 2 in Fig. 4 verstehen und die fernerhin angegebenen Werte für a und b sind bereits die Mittel aus mehreren Ablesungen beider Detektorstellungen.

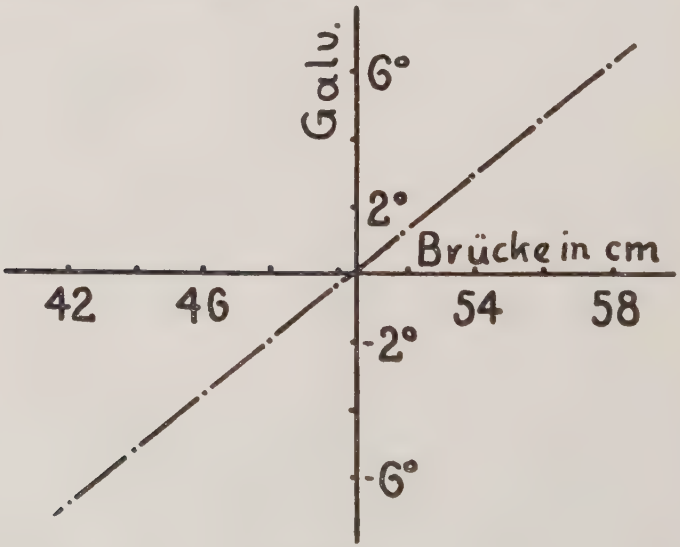


Fig. 5.

4. Zur Erinnerung lassen wir den Minimumverlauf beim Vergleich derselben Glühbirnen mit Gleichstrom (Leclanché Element) und Galvanometer ohne Detektor folgen.

Brücke in cm	42	44	46	48	50	52	54	56	58
Galvanometer	−6,8	−5,2	−3,6	−2,0	−0,4	+1,2	+2,8	+4,4	+6,0

Dies entspricht graphisch einer Geraden durch den Minimumpunkt (Fig. 5).

5. Ferner falls die verwendete Spannung über der Brücke variiert:

Brücke in cm	40	42	44	46	48	50	52	54	56	58	60	62
Galvanometer	−4,7	−3,8	−2,9	−2,0	−1,1	−0,2	+0,6	+1,5	+2,4	+3,3	+4,2	+5,1
	—	—	−8,0	−5,6	−3,2	−0,7	+1,9	+4,3	+6,8	+9,2	—	—
	—	—	—	—	−10,0	−1,8	+6,4	+14,6	—	—	—	—

Also ein Geradenbüschel durch den Minimumpunkt (Fig. 6).

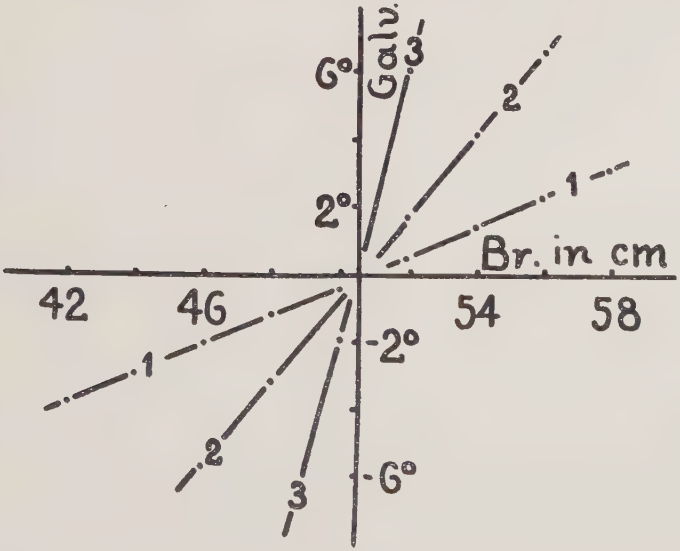


Fig. 6.

6. Entsprechend erhalten wir bei Wechselstrom mit Galvanometer und Detektor ein Kurvenbüschel, die Steilheit der einzelnen Kurven nimmt bei unveränderter Empfindlichkeit des Detektors mit der Spannung oder bei gleichbleibender Spannung mit wachsender

Empfindlichkeit des Detektors zu. Wir geben hier unser Glühbirnenbeispiel bei gleicher Spannung und variabler Empfindlichkeit (Fig. 7).

Brücke in cm	10	20	30	40	44	46	48	50	52	54	56	60	70	80	90
Galvanometer wachsend. Empfindlichkeit	15,3	9,7	4,8	1,2	—	—	—	0,0	—	—	—	0,9	4,3	8,9	13,3
	—	19,9	11,3	3,8	—	—	—	0,0	—	—	—	3,1	10,1	18,4	—
	—	—	20,6	6,8	—	—	—	0,0	—	—	—	5,3	18,2	—	—
	—	—	—	—	17,9	8,9	2,6	0,1	0,8	5,5	11,4	—	—	—	—

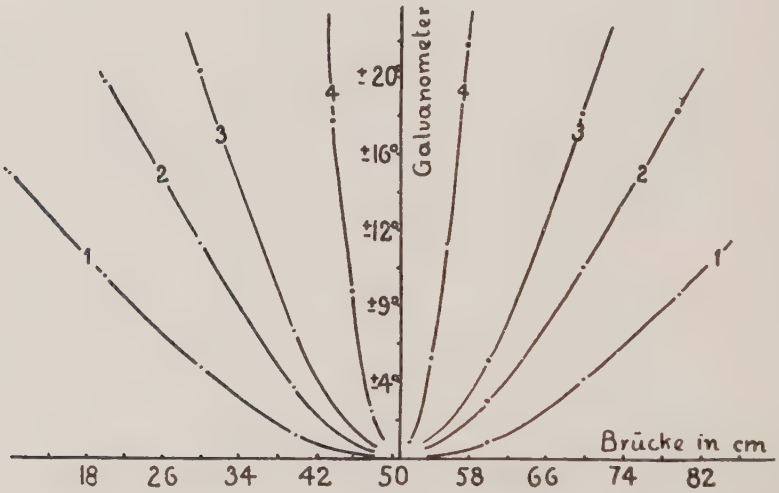


Fig. 7.

Dieses Beispiel möge genügen. Aus alledem resultiert unsere Methode der Minimumberechnung wie folgt:

Sind a_1 und a_2 die Mittel der beiden zum Minimum symmetrischen Brückenstellungen bei gleichem Galvanometerausschlag und kommutiertem Detektor, so ist

$$a = \frac{a_1 + a_2}{2}$$

die Lage des gesuchten Minimums.

Da, wie bereits eingangs erwähnt, es uns nicht gelingen wollte, die durch den Detektor verursachte Gleichstromkomponente zu eliminieren, aber umgekehrt ein größerer Galvanometerausschlag größere

Genauigkeit versprach, so haben wir, um das eine zu tun und das andere nicht zu lassen, folgenden Kompromiß geschlossen:

Erstens haben wir den Vergleichswiderstand mit Hilfe eines zwischen zwei Fußklemmen ausgespannten Nickelindrahtes immer so abgeglichen, daß das Minimum ungefähr in die Brückenmitte zu liegen kam, und zweitens haben wir die Werte a_1 und a_2 immer für $\pm 5^0$ Skala, was $\pm 5 \cdot 6{,}3 \cdot 10^{-6}$ Ampère entspricht, bestimmt, damit, falls ein Fehler auftreten sollte, dieser wenigstens immer gleich groß bleibt.

Zweites Kapitel.

Versuchsreihen.

§ 1. Versuche mit maximalleitender Schwefelsäure.

Mit diesen Untersuchungen beabsichtigen wir die Abhängigkeit des Gesamtwiderstandes einer elektrolytischen Zelle mit *Pt*-Elektroden und maximalleitender Schwefelsäure von der Elektrodengröße, der Frequenz und der Elektrodenspannung zu ermitteln. Somit zerfällt die Untersuchung in folgende Teile:

1. Elektroden blank, Frequenz variabel,
2. „ platiniert, „ „
3. „ blank, „ und Spannung variabel,
4. „ platiniert, „ „ „ „
5. „ blank, „ „ „ und Querschnitt variabel,
6. „ platiniert, „ „ „ „ „ „ „

dabei wurde Nr. 6 nicht ausgeführt.

Die maximalleitende Schwefelsäure, welche immer Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen ist, wurde nach den Angaben von *Kohlrausch* und *Holborn* (121) p. 75 hergestellt.

Wir stellen nun im folgenden von den einzelnen Versuchsreihen die Resultate tabellarisch zusammen, ohne erneut auf die diesbezügliche Literatur hinzuweisen. Es handelt sich, wie leicht ersichtlich, um die experimentelle Bestätigung unserer an Hand der Literatur im ersten Teil p. 47 gezogenen Konsequenzen. Wir bemerken noch, daß bei 1—4 der Querschnitt jeder Elektrode 12,27 cm² betrug.

1. Elektroden blank. (Kurve Fig. 8.)

Frequenz	Gesamtwiderstand in Ohm	Frequenz	Gesamtwiderstand in Ohm
32	23,41	244	6,17
91	8,70	308	5,78
137	7,34	445	5,66
163	7,09		
217	6,72	50 860	4,77

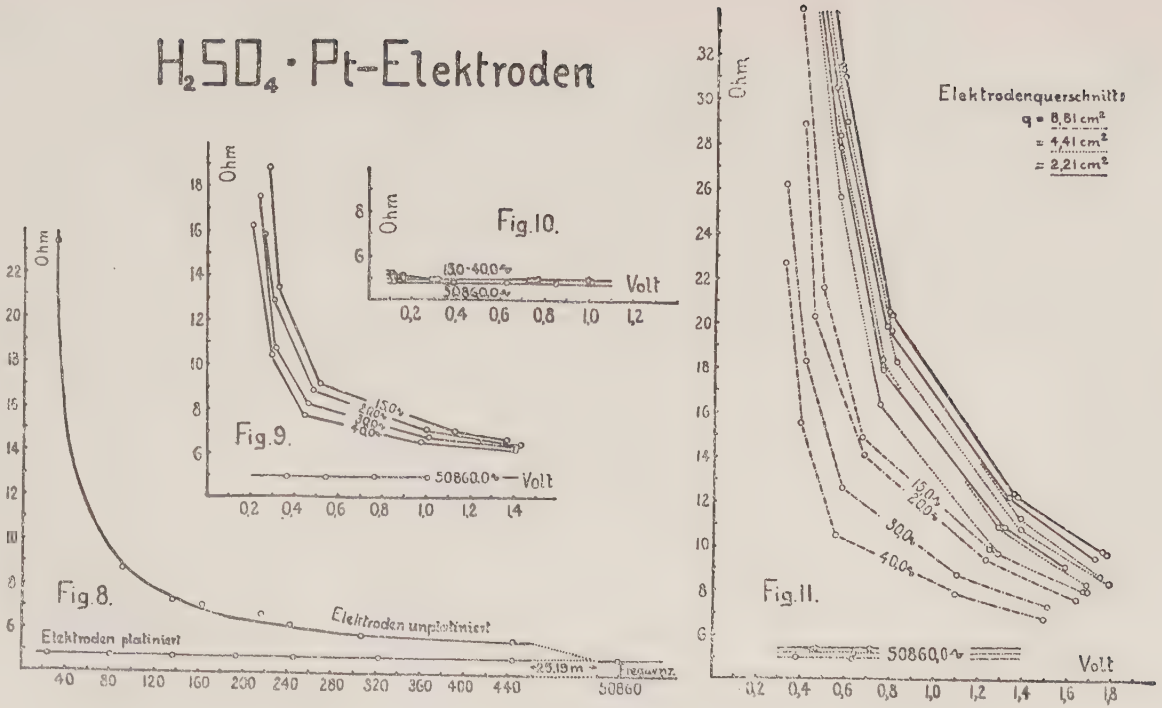
Wiederholungen derselben Versuchsreihe liefern keine kongruenten Kurven, der Grund liegt am variablen Elektrodenpotential.

Die Darstellung nach *Duddell* (51) — z. B.: spezifischer Widerstand als Funktion der Frequenz — ist nicht zulässig, sondern nur Gesamtwiderstand als Funktion der Frequenz, weil die Elektrodeneffekte von der Frequenz abhängig sind. Die vollkommene Übereinstimmung jedoch mit den Duddellschen Meßergebnissen, welche mit einwandfreier Methode (Dreivoltmetermethode) gewonnen sind, läßt uns den berechtigten Schluß zu, daß die vom Detektor gelieferte Gleichstromkomponente nicht störend auf das Endresultat einwirkt.

2. Elektroden platiniert. (Kurve Fig. 8.)

Für das Platinieren der Elektroden haben wir uns an die Anweisungen von *Kohlrausch* und *Holborn* (121) p. 9 gehalten, wo auf *Kurlbaum* und *Lummer* (129) verwiesen wird (vgl. *Kohlrausch* (116)).

Frequenz	Gesamtwiderstand in Ohm	Frequenz	Gesamtwiderstand in Ohm
24	4,73	322	4,67
81	4,67	444	4,67
126	4,67		
193	4,67	50 860	4,67
244	4,67		


H_2SO_4 · Pt-Elektroden
Ohm
Volt
Fig.8.
Elektroden platiniert
Elektroden unplatiniert
Fig.9.
Fig.10.
Fig.11.
Elektrodenquerschnitt:
q = 8,81 cm²
= 4,41 cm²
= 2,21 cm²

3. Elektroden blank, Frequenz und Spannung variabel.

(Kurven Fig. 9.)

Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm	Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm
15,0	0,283	18,8	30,0	0,460	8,20
	0,327	13,4		1,00	6,74
	0,510	9,17		1,40	6,32
	1,12	7,05			
	1,36	6,61	40,0	0,205	16,2
				0,291	10,4
20,0	0,262	15,8		0,427	7,68
	0,303	12,8		0,968	6,54
	0,483	8,79		1,35	6,15
	1,01	7.00			
	1,42	6,39	50 860,0	0,360	4,89
				0,549	4,86
30,0	0,243	17,5		0,759	4,89
	0,308	10,7		1,03	4,87

4. Elektroden platiniert, Frequenz und Spannung variabel.

(Kurven Fig. 10.)

Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm	Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm
15,0	0,113	5,21	30,0	0,293	4,96
	0,160	5,10		0,735	4,94
	0,321	4,99		1,16	4,90
	0,773	4,98			
	0,995	4,97	40,0	0,114	4,97
				0,169	4,96
20,0	0,112	5,10		0,307	4,95
	0,159	4,97		0,752	4,92
	0,293	4,95		0,991	4,90
	0,734	4,96			
	0,933	4,93	50 860,0	0,118	4,79
				0,392	4,80
30,0	0,117	5,01		0,631	4,79
	0,165	4,97		0,851	4,80

5. Elektroden blank, Frequenz, Spannung und Querschnitt variabel. (Kurven Fig. 11.)

Als Elektroden haben wir zwei blanke *Pt*-Bleche verwendet von je 8,81 cm² Querschnitt, welche wir dann zur Hälfte auf 4,41 cm² und weiter auf 2,21 cm² zusammengelegt haben. Dabei haben wir uns bemüht, die Elektroden immer wieder in dieselbe Lage auf die Oberfläche des Elektrolyten zu bringen. Daß nicht alle Kurven nach demselben Grenzwert konvergieren, hat seinen Grund in dem jeweils veränderten Lauf der Stromlinien (vgl. *A. Hagenbach* und *R. Percy* (90)). Wir haben uns bemüht, hier den Hochfrequenzwiderstand demjenigen in Fall 4 anzupassen, was jedoch wegen den verschiedenen Elektrodenflächen (hier ebene, dort gewölbte) nicht gelang. Dennoch schließt sich Fall 4 restlos hier an.

Frequenz	Elektrodenquerschnitt q = 8,81 cm²		Elektrodenquerschnitt q = 4,41 cm²		Elektrodenquerschnitt q = 2,21 cm²	
	Elektrodenspannung in Volt	Gesamtwiderstand in Ohm	Elektrodenspannung in Volt	Gesamtwiderstand in Ohm	Elektrodenspannung in Volt	Gesamtwiderstand in Ohm
15,0	0,391	34,0	0,495	50,9	0,489	44,3
	0,501	21,6	0,590	31,0	0,583	31,3
	0,679	14,9	0,810	19,7	0,802	20,5
	1,26	9,87	1,39	11,3	1,37	12,4
	1,68	8,07	1,76	8,67	1,77	9,83
20,0	0,407	28,9	0,507	45,2	0,482	43,2
	0,461	20,3	0,599	29,0	0,578	31,5
	0,686	14,1	0,833	18,3	0,806	20,4
	1,24	9,39	1,40	10,8	1,38	12,3
	1,65	7,64	1,78	8,37	1,79	9,69
30,0	0,329	26,2	0,498	50,4	0,452	39,5
	0,420	18,3	0,570	28,5	0,553	30,5
	0,590	12,6	0,770	18,4	0,792	19,9
	1,11	8,71	1,33	10,9	1,35	12,2
	1,52	7,27	1,68	8,33	1,74	9,51
40,0	0,329	22,7	0,490	38,9	0,461	35,0
	0,398	15,5	0,571	25,7	0,570	27,9
	0,557	10,6	0,760	16,4	0,774	17,9
	1,10	7,85	1,28	9,66	1,33	10,9
	1,53	6,80	1,73	7,97	1,60	9,08
50 860,0	0,388	4,99	0,438	5,26	0,479	5,39
	0,636	4,93	0,654	5,26	0,724	5,42

Indem wir nun hier den eigentlich logisch folgenden 6. Fall, der in einer Wiederholung des 5. Falles, jedoch mit platinierten Elektroden bestehen würde, nicht ausgeführt und so dadurch viel unnütze Arbeit gespart haben, weil mit Sicherheit angenommen werden darf, daß sich das Endergebnis mit demjenigen des 4. Falles deckt, so erkennen wir doch die Tendenz der Kurven, einem gemeinsamen Grenzwert zuzustreben. Natürlich erkühnen wir uns nicht zu behaupten, daß alle drei Grenzwerte identisch seien, dazu sind unsere Untersuchungen viel zu ungenau, allein der Verlauf unserer Kurven läßt wohl den Schluß zu, daß diese Grenzwerte nicht weit auseinander liegen können, sonst müßte sich dies zu erkennen geben.

§ 2. Versuche mit 30%iger Zinkchloridlösung.

Diese Versuchsreihe haben wir unternommen in der Absicht, eine Salzlösung als Elektrolyten zu wählen und die Polarisation sogenannter unpolarisierbarer Elektroden quantitativ zu verfolgen.

Wir haben die Untersuchungen folgendermaßen eingeteilt:

1. *Zn*-Elektroden rein,
2. „ „ amalgamiert,
3. *Hg*- „ rein,
4. *Zn*-Amalgamelektroden (1% *Zn*).

Die 30%ige $ZnCl_2$-Lösung haben wir unter Berücksichtigung des Kristallwassergehaltes dargestellt nach *Kohlrausch* und *Holborn* (121) p. 147, 217.

1. *Zn*-Elektroden rein. (Kurven Fig. 12.)

Diese Kombination wäre ein sogenanntes unpolarisierbares Element. Über diesen Gegenstand, wenn auch mit wechselnden *Zn*-Salzen, existieren eine Reihe von Untersuchungen, deren Ergebnisse ziemlich genau zu gleichen Teilen für und gegen Polarisation sind, was wahrscheinlich in der wechselnden chemischen Beschaffenheit der Materialien zu suchen ist. Die Zusammenstellung der Meßergebnisse ergibt folgendes Bild:

Frequenz	Elektrodenspannung in Volt	Gesamtwiderstand in Ohm	Frequenz	Elektrodenspannung in Volt	Gesamtwiderstand in Ohm
15,0	0,408	90,2	40,0	0,599	84,9
	0,486	88,9		0,979	81,6
	0,562	86,0		1,68	79,2
	0,962	82,2		2,73	77,6
	1,57	79,4		3,96	76,5
	2,60	77,8		5,09	75,9
	3,75	76,5			
	4,81	76,0	50 860,0	1,06	75,8
				1,62	75,8
40,0	0,421	86,6		1,81	75,8
	0,490	85,8			

2. *Zn*-Elektroden amalgamiert. (Kurven Fig. 12.)

Wir haben uns bemüht, denselben Widerstand für Hochfrequenz zu erhalten wie bei Verwendung der blanken *Zn*-Elektroden.

Frequenz	Elektrodenspannung in Volt	Gesamtwiderstand in Ohm	Frequenz	Elektrodenspannung in Volt	Gesamtwiderstand in Ohm
15,0	0,368	80,8	40,0	0,535	78,6
	0,436	80,8		0,927	78,3
	0,572	80,4		1,63	77,6
	0,936	79,4		2,63	76,9
	1,68	78,6		3,79	76,3
	2,76	77,3		4,89	75,8
	3,86	76,4			
	4,98	75,9	50 850,0	1,03	75,8
				1,58	75,8
40,0	0,375	79,2		2,21	75,7
	0,432	79,1			

3. *Hg*-Elektroden rein. (Kurven Fig. 13.)

Die Stromzufuhr erfolgte durch *Pt*-draht-Elektroden.

Frequenz	Elektrodenspannung in Volt	Gesamtwiderstand in Ohm	Frequenz	Elektrodenspannung in Volt	Gesamtwiderstand in Ohm
15,0	0,230	224,0	15,0	1,14	110,0
	0,716	152,0		1,63	79,4
	0,833	139,0		2,47	72,2

Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm	Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm
15,0	3,42	69,2	40,0	2,63	71,2
	4,40	67,7		3,75	68,7
				4,69	67,4
40,0	0,603	140,0			
	0,692	132,0	50 860,0	1,10	66,2
	0,813	93,1		1,62	66,2
	1,05	85,4		2,35	66,2
	1,52	78,7			

4. *Zn*-Amalgamelektroden (1% *Zn*). (Kurven Fig. 13.)

Nach den üblichen Ansichten in der physikalischen Chemie leistet statt der betreffenden festen Metallelektroden eine gesättigte Lösung des Metalls in Quecksilber denselben Dienst, *Ostwald-Luther* (174) p. 376. Aber auch verdünnte Amalgame besitzen diese Wirkung je nach dem Konzentrationsgrad, der jedoch zu diesem Zweck in niedrigen Grenzen gehalten werden kann. Siehe die einleitenden Worte in *Jaeger* (101). Gestützt auf die Untersuchungen von *Crova* (47); *Braun* (34); *Richards* und *Ganod-Thomas* (192); *Lindeck* (134); *Cohen en Taubrock* (43) wählten wir 1%iges *Zn*-Amalgam, welches wir elektrolytisch mit unserem käuflichen *Zn* hergestellt haben bei Verwendung der vorherigen Quecksilbermenge, so daß für beide Versuche der Widerstand bei Hochfrequenz ungefähr derselbe blieb. Weitere Arbeiten, welche Angaben über *Zn*-Amalgame enthalten, sind: *Richards* und *Forbes* (193); *Richards* und *Lewis* (190); *Richards* und *Wilson* (191); *Meyer* (145); *Le Blanc* (19); *Reuter* (16).

Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm	Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm
15,0	0,372	69,4	40,0	0,631	66,9
	0,441	67,6		1,10	66,8
	0,583	67,3		1,79	66,6
	1,00	66,9		2,89	66,6
	1,71	66,8		4,01	66,4
	2,83	66,6		5,20	66,2
	2,90	66,4	50 860,0	1,00	66,2
	5,02	66,3		1,54	66,2
40,0	0,382	68,1		2,10	66,2
	0,458	66,9			

Was gewinnen wir aus unsern Untersuchungen? Sicher, daß eine Polarisation (Elektrodeneffekte) prinzipiell bei jeder Kombination vorhanden ist, mehr oder weniger stark ausgeprägt. Dieselbe wird durch die bloße Anwendung von Wechselstrom nicht vermieden, wohl aber kann sie mit wachsender Spannung oder wachsender Frequenz oder beidem unterhalb die Beobachtungsmöglichkeit gedrückt werden. Die Grenze dafür ist naturgemäß von Fall zu Fall verschieden und hängt ab von der Elektrodenoberfläche und der Kapazität des Gefäßes. Am günstigsten stellt sich die *Zn*-Amalgam-Elektrode.

Es ist vorläufig noch gänzlich unmöglich, sich aus den diametralen Versuchsergebnissen für und wider eine Polarisationserscheinung bei *Zn*-Elektroden (amalgamiert oder nicht) in einer *Zn*-Salzlösung ein definitives Bild zu konstruieren. Hier spielt ganz sicher die chemische Reinheit der Materialien, insbesondere des als Elektroden verwendeten Zinkes, stark mit.

So beschränken auch wir uns nur auf eine kleine kritiklose Gruppierung der Literatur, *Zn*-Elektroden betreffend, auf welche wir zufällig gestoßen sind.

Zn-Elektroden in *Zn*-Salzlösung polarisationsfrei: *Regnauld* (183), *Matteucci* (142), *Starke* (215) p. 157 usw.

Zn-Elektroden in *Zn*-Salzlösung nicht polarisationsfrei: *Du Bois-Reymond* (23), *Wiedemann* (246), *Elsenberg* (59), *Lohnstein* (136), *Brochet* (36a) usw.

Zn-Elektroden amalgamiert in *Zn*-Salzlösung polarisationsfrei: *Beetz* (14), *Du Bois-Reymond* (23), *Wiedemann* (246), *Patry* (176, 177) usw.

Zn-Elektroden amalgamiert in *Zn*-Salzlösung nicht polarisationsfrei: *Fritschi* (70), *Elsenberg* (59), *Wietlisbach* (253), *Greeff* (78), *Lohnstein* (136), *Brochet* (36a) usw.

§ 3. Versuche mit konzentrierter Kochsalzlösung.

Sie gliedern sich wie folgt:

1. *Pt*-Elektroden blank,
2. *Hg*- „
3. „ „ mit Calomel.

1. *Pt*-Elektroden blank. (Kurven Fig. 14.)

Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm	Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm
15,0	0,435	55,7	30,0	0,393	47,9
	0,540	54,8		0,511	47,1
	0,678	54,5		0,823	46,8
	1,10	51,0		1,17	45,4
	1,91	47,8		1,82	44,1
	3,15	45,6		3,01	42,4
	4,58	43,2		3,81	41,8
	5,59	42,4		5,60	40,9
20,0	0,453	51,2	40,0	0,401	45,8
	0,465	50,3		0,473	45,0
	0,615	48,8		0,588	44,8
	1,03	47,0		0,995	44,1
	1,79	45,6		1,72	42,3
	2,96	43,9		2,90	41,9
	4,22	42,4		4,18	41,1
	5,42	41,3		5,30	40,6
			50 860,0	0,832	33,5
				1,71	33,5

2. *Hg*-Elektroden blank. (Kurven Fig. 15.)

Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm	Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm
15,0	0,484	46,5	20,0	3,28	53,5
	0,573	47,3		4,54	45,7
	0,771	55,9		5,45	43,0
	1,47	64,3			
	2,33	59,9	30,0	0,412	39,6
	2,57	52,8		0,478	40,0
	5.01	44,2		0,633	40,7
	5,94	42,8		1,11	46,0
				2,07	50,3
20,0	0,392	40,5		3,51	49,1
	0,439	41,1		4,71	43,7
	0,607	44,1		6,03	42,0
	1,14	56,5			
	2,03	59,3			

Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm	Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm
40,0	0,348	39,0	40,0	4,58	43,1
	0,456	39,3		5,50	41,9
	0,597	39,4			
	0,909	41,1	50 860,0	0,87	35,6
	1,95	46,2		1,63	35,6
	3,15	45,9			

3. *Hg*-Elektroden mit Calomel. (Kurven Fig. 15.)

Die Calomelelektrode haben wir nach *Kohlrausch* (120) p. 173 hergestellt.

Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm	Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm
15,0	0,503	45,6	30,0	0,623	40,9
	0,525	45,7		0,979	40,7
	0,615	44,7		1,52	40,5
	1,06	44,1		2,87	39,7
	1,86	43,1		4,10	39,3
	3,04	41,9		5,38	38,9
	4,38	41,1			
	6,36	40,4	40,0	0,430	40,6
				0,525	40,7
20,0	0,430	43,6		0,611	40,5
	0,469	43,6		1,01	40,5
	0,637	42,8		1,82	40,0
	1,01	42,7		3,07	39,3
	1,72	42,0		4,26	39,0
	2,82	40,8		5,45	38,8
	4,04	39,7			
	5,30	39,5	50 860,0	0,556	34,7
				2,19	34,7
30,0	0,435	40,8		1,38	34,6
	0,474	40,9			

Unsere Schlußfolgerung für $ZnCl_2$ können wir auch hier sinngemäß anwenden.

Von einer Verwendung der *Na*-Amalgamelektrode haben wir abgesehen, weil ihre Handhabung einige Schwierigkeiten bereitet (man vergleiche *Lewis* and *Kraus* (132); *Le Blanc* (18)), was nicht im Sinne unserer lediglich einer Orientierung dienenden Arbeit ist.

§ 4. Die Quecksilberelektrode.

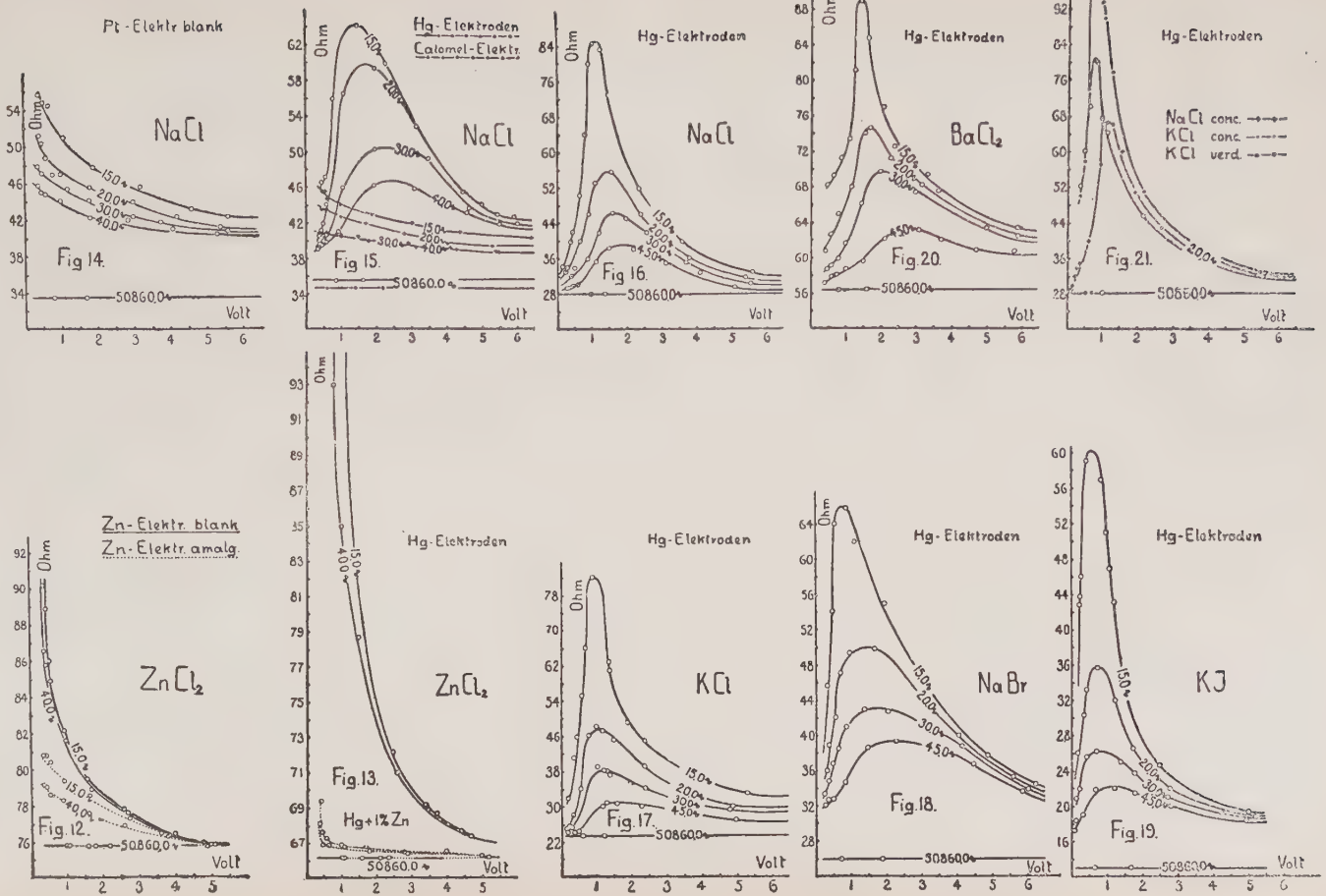
Zur Aufklärung dieser erstmals bei Verwendung von $NaCl$ als Elektrolyt auftretenden Maxima haben wir vorerst versucht, weitere Substanzen zu finden, welche eventuell ein analoges Verhalten zeigen, und aufs Geratewohl eine Anzahl unsern Messungen unterzogen. Aus naheliegenden Gründen haben wir mit KCl die Fortsetzung gemacht. Sehr bald mußten wir einsehen, daß es uns nicht möglich war, eine Prognose zu stellen, und die folgende Tabelle zeigt, in welcher Richtung wir Erfolg hatten. Dabei wollen wir als „normal" einen Verlauf des Gesamtwiderstandes analog demjenigen der Schwefelsäure bei blanken Pt-Elektroden bezeichnen.

Elektrolyt in der maximal leitenden Form	Bemerkung
$NaCl$	mit Maxima (siehe § 3)
KCl	mit Maxima
$Na(OH)$	normal
$K(OH)$	normal
$NaBr$	mit Maxima
KJ	mit Maxima
H_2SO_4	normal? (chemische Reaktionen)
$ZnSO_4$	normal? (chemische Reaktionen)
Na_2SO_4	normal
$BaCl_2$	mit Maxima
$LiCl$	mit Maxima
$ZnCl_2$	normal (siehe § 2)
KNO_3	normal
KF	mit Maxima

Da wir unsere Hauptaufmerksamkeit den mit Extremwerten belasteten Widerstandskurven schenken wollten, haben wir vorerst nur diejenigen Fälle, welche Aussicht auf Erfolg versprachen, eingehender quantitativ verfolgt, und die nachfolgenden ausgewählten Tabellen geben ein anschauliches Bild. Wir möchten es aber nicht unterlassen, beizufügen, daß wir von ein und derselben Substanz immer mehrere Messungen vorgenommen haben, die sich nie vollständig deckten. Insbesondere ist die Höhe der Maxima starken Änderungen unterworfen, besonders bei extrem kleiner Wechselzahl. Wir verweisen auf Beispiel 6 dieses Paragraphen.

1. $NaCl$ konzentriert. (Kurve Fig. 16.)

Wir gestatten uns, in Ergänzung der bereits gegebenen Versuchsreihe in § 3, eine weitere beizufügen, um die Variation für


Pt-Elektr. blank
NaCl
Ohm
Volt
Fig 14.
Hg-Elektroden
Calomel-Elektr.
NaCl
Fig 15.
Hg-Elektroden
NaCl
Fig 16.
Hg-Elektroden
BaCl₂
Fig 20.
Hg-Elektroden
NaCl conc.
KCl conc.
KCl verd.
Fig 21.
Zn-Elektr. blank
Zn-Elektr. amalg.
ZnCl₂
Fig 12.
Hg-Elektroden
ZnCl₂
Fig 13.
Hg+1% Zn
Hg-Elektroden
KCl
Fig 17.
Hg-Elektroden
NaBr
Fig 18.
Hg-Elektroden
KJ
Fig 19.

dieselbe Versuchsreihe zu illustrieren. Gerade beim *NaCl* war es auffällig, wie schwierig es war, eine solche Messung ohne Fehler hintereinander für die gewünschten Frequenzen durchzuführen, im Gegensatz z. B. zu *KCl*, wo jede Messung sich glatt, selbst nach einigen Tagen, mit derselben Zelle reproduzieren läßt. Man vergleiche Beispiel 6 dieses Paragraphen.

Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm	Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm
15,0	0,198	34,6	30,0	0,412	32,0
	0,421	40,1		0,502	34,0
	0,432	41,8		0,861	36,2
	0,642	50,5		1,20	42,2
	0,812	64,1		1,61	45,9
	0,921	80,0		2,09	44,8
	1,09	84,2		2,63	41,8
	1,34	82,9		3,68	34,9
	1,53	73,2		5,60	30,1
	2,42	51,8			
	3,58	40,0	45,0	0,312	29,2
	5,61	32,6		0,387	29,5
				0,461	29,9
20,0	0,302	33,3		0,621	30,3
	0,410	34,2		1,18	35,3
	0,731	40,0		1,50	38,5
	0,892	46,2		2,20	38,2
	1,13	53,5		3,08	35,0
	1,64	55,9		4,25	31,1
	2,43	45,8		5,13	29,5
	3,81	36,6			
	5,38	31,6	50 860,0	0,982	28,1
				1,38	28,1

2. *KCl* konzentriert. (Kurven Fig. 17.)

Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm	Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm
15,0	0,201	32,0	15,0	0,910	81,9
	0,360	41,0		1,21	77,0
	0,459	45,7		1,40	62,7
	0,611	55,4		1,41	61,2
	0,720	66,2		1,89	49,3

Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm	Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm
15,0	2,38	44,8	30,0	1,16	37,9
	5,33	33,2		1,34	37,6
				1,41	36,9
20,0	0,255	25,3		1,98	35,3
	0,337	27,6		2,38	34,2
	0,540	34,2		4,81	28,7
	0,810	46,1			
	1,07	48,5	45,0	0,221	23,6
	1,20	47,4		0,360	24,1
	1,52	45,1		0,493	24,5
	2,38	39,5		1,18	30,0
	4,92	29,9		1,34	30,5
				1,58	30,5
30,0	0,180	24,9		2,31	30,0
	0,290	25,3		5,01	27,4
	0,441	27,3			
	0,720	34,2	50 860,0	0,621	23,2
	1,13	38,5		1,24	23,0

3. *Na Br* konzentriert. (Kurven Fig. 18.)

Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm	Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm
15,0	0,360	45,7	30,0	0,509	36,0
	0,509	54,1		0,662	38,4
	0,589	64,0		0,910	41,2
	0,901	65,8		1,37	43,0
	1,15	62,2		2,11	42,6
	2,02	55,2		4,20	38,6
	4,88	37,7		6,08	34,0
	6,32	34,4			
			45,0	0,312	32,3
20,0	0,360	36,0		0,382	32,8
	0,422	38,8		0,555	32,8
	0,597	42,5		0,882	34,8
	0,732	47,3		1,51	38,8
	1,02	49,5		2,35	39,3
	1,71	49,9		3,18	39,2
	4,15	39,9		4,48	36,8
	5,65	35,5		5,85	33,7
30,0	0,312	33,5	50 860,0	0,743	26,1
	0,360	34,7		1,81	26,1

4. KJ konzentriert. (Kurven Fig. 19.)

Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm	Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm
15,0	0,219	42,7	30,0	0,180	20,9
	0,325	43,7		0,255	22,3
	0,411	45,8		0,422	25,8
	0,501	69,1		0,746	26,5
	0,882	56,9		1,37	25,0
	0,990	51,5		1,78	24,0
	1,13	46,7		2,67	21,7
	1,23	43,3		4,45	19,4
	1,93	33,5	45,0	0,142	17,2
	2,51	24,8		0,186	18,6
	5,00	19,5		0,312	19,2
20,0	0,221	26,0		0,698	21,7
	0,360	30,5		1,18	22,0
	0,441	33,2		1,80	21,5
	0,821	36,0		2,78	20,1
	1,24	32,4		4,83	18,2
	1,73	26,5	50 860,0	0,651	13,0
	2,79	22,1		1,16	13,1
	5,28	18,6			

5. $BaCl_2$ konzentriert. (Kurven Fig. 20.)

Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm	Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm
15,0	0,500	68,3	20,0	1,21	68,0
	0,674	69,3		1,59	74,1
	0,886	71,3		1,73	75,1
	1,15	73,4		2,31	71,2
	1,56	88,9		3,18	68,2
	1,71	84,7	30,0	5,91	62,4
	1,84	81,1		0,493	58,8
	2,13	77,0		0,624	59,2
	2,41	72,6		0,826	60,0
	3,35	69,3		1,04	61,7
	3,65	67,5		1,20	62,5
	5,89	63,5		1,55	66,2
20,0	0,441	60,8		2,00	69,8
	0,583	62,7		2,98	67,4
	0,795	65,2		4,96	63,5

Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm	Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm
45,0	0,430	57,2	45,0	3,06	63,2
	0,584	58,1		3,74	62,0
	0,750	58,2		4,74	61,0
	1,03	58,8		5,78	60,6
	1,55	59,6			
	2,14	62,2	50 860,0	0,783	56,4
				1,69	56,1

6. *Na Cl* konzentriert.

Dieselbe Messung an zwei verschiedenen Tagen.

Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm	Frequenz	Elektroden-spannung in Volt	Gesamt-widerstand in Ohm
18. Nov.			21. Nov.		
15,0	0,213	32,2	15,0	0,312	36,3
	0,441	83,2		0,360	37,2
	0,597	110,8		0,403	38,2
	0,629	114,1		0,597	46,9
	0,722	124,6		0,753	68,1
	0,806	131,9		1,14	74,8
	1,15	151,3		1,97	63,3
	1,34	141,2		3,12	48,4
	1,40	111,2		6,86	36,2
	1,61	105,9			
	1,80	90,0			
	2,17	68,9			
	2,57	60,8	50 860,0	0,912	33,9
	3,12	51,9			
	4,13	41,9			
	5,74	36,1			
50 860,0	1,61	34,2			

Die Ursache ist in erster Linie in einer Frequenzschwankung zu suchen, und es hat sich, wie die Beobachtungen am Frequenzmesser vor, während und nach der Untersuchung ergaben, am 18. November die Frequenz, wohl infolge eines Spannungsabfalles im Stadtnetz, von 15 auf 14,2 Perioden verzögert.

7. Wir haben bei 20periodigem Wechselstrom miteinander verglichen (Kurven Fig. 21):

Na Cl konzentriert mit *K Cl* verdünnt und *K Cl* konzentriert } so, daß immer annähernd derselbe Hochfrequenzwiderstand resultierte,

was bei KCl einmal durch Verdünnen, das andere Mal durch Wegheben des Quecksilbers bewerkstelligt wurde. Diese Untersuchung bezweckt, einmal die Kurven von KCl und $NaCl$ unter denselben Bedingungen direkt miteinander zu vergleichen und zugleich den Einfluß der Verdünnung bei KCl auf die Lage des Maximums zu verfolgen.

Elektrolyt	Frequenz	Elektrodenspannung in Volt	Gesamtwiderstand in Ohm
Na Cl konz.	50 860,0	0,551	28,3
	20,0	0,221	30,9
		0,285	32,4
		0,337	33,2
		0,422	35,1
		0,720	40,5
		1,04	57,3
		1,18	66,7
		1,42	66,1
		1,58	59,6
		1,97	51,1
		2,72	43,4
		5,88	33,4
K Cl verd.	50 860,0	1,05	28,1
	20,0	0,403	52,4
		0,570	60,4
		0,720	69,9
		0,882	80,5
		0,995	67,1
		1,10	66,5
		1,46	64,4
		2,24	46,0
		5,65	32,1
K Cl konz.	50 860,0	0,752	28,2
	20,0	0,382	49,8
		0,441	57,6
		0,597	73,7
		0,720	97,1
		0,835	97,9
		1,03	93,6
		1,07	89,5
		1,35	76,5
		2,21	51,4
		5,51	32,6

Der Widerstandsverlauf zeigt in anschaulicher Weise die verschiedene Lage der Maxima bei KCl und $NaCl$ und zwar graphisch ermittelt bei 0,84 resp. 1,25 Volt, sowie die allerdings nur für diesen vereinzelten Fall vorerst festgestellte Unabhängigkeit für die Lage eines Maximums von der Verdünnung, womit diese Tatsache noch nicht zu einem Dogma erhoben werden soll.

Wir haben es natürlich nicht unterlassen, uns über diese merkwürdigen Maximalkurven eine Vorstellung zu machen, leider, um es gerade vorweg zu nehmen, mit negativem Erfolg.

So tritt sofort als erster erschwerender Grund die in hohem Maße ausgeprägte Selektivität dieser Erscheinung auf. Ein flüchtiger Überblick spricht allerdings stark zugunsten der Halogenverbindungen einerseits, sowie für Leichtmetalle andererseits, wenn hier nicht $ZnCl_2$ gerade gegenteiliges Verhalten aufwiese. Aber auch das Anion trägt nicht allein die Verantwortung, sonst müßte sich z. B. Na_2SO_4 oder $Na(OH)$ auch dieser Erscheinung unterziehen. Es versprechen ja zweifelsohne für Weiteruntersuchungen die Hologenverbindungen der Leichtmetalle am meisten Erfolg.

Aus diesem Grunde läßt sich ein Ansatz mit Amalgambildung, der doch am nächsten liegt, nicht ausführen, weil die Erscheinung noch selektiver Natur ist.

Die Polarisation des Quecksilbers ist von verschiedenen Seiten untersucht worden: *Lietzau* (133), *Orlich* (169), *Meyer* und *Klein* (146), *Gordon* (76), *Rothé* (196) usw. Sie haben uns vorerst zu einer Erklärung nicht verhelfen können. Ob vielleicht eine Lösung des Problems in dem negativen Verhalten des Kations gegenüber dem Quecksilber zu suchen ist, verbunden mit einer wasserzersetzenden Wirkung, konnte nicht eindeutig genug entschieden werden; ebenso nicht ein Zusammenhang mit der Zersetzungsspannung (*Bannewitz* (6) usw.).

So bleibt uns einstweilen nur ein Festhalten dieser Erscheinungen, etwa in der folgenden Form:

1. Es gibt Salze, welche in wässeriger Form als Elektrolyte verwendet, den Quecksilberelektroden gegenüber einen merkwürdigen Verlauf der Polarisation zeigen, so daß der Gesamtwiderstand der Zelle in seiner Abhängigkeit von der Elektrodenspannung bei Verwendung von Wechselstrom graphische Kurven mit ausgeprägten Maxima durchläuft. Die Höhe des Maximums sowie seine Lage ist von der Frequenz abhängig, derart, daß die je-

weilige Höhe mit steigender Frequenz abnimmt, um überhaupt bei genügend hoher Frequenz zu verschwinden, die Lage aber mit steigender Frequenz im Sinne steigender Elektrodenspannung wandert.

2. Dabei kann die Art des Maximums (Höhe) bei nicht extrem scharfer Einstellung der verwendeten Frequenz stark variieren, besonders ist dies bei extrem niedern Frequenzen der Fall.
3. Die Lage des Maximums bei konstanter Frequenz scheint für ein und denselben Elektrolyten von der Konzentration unabhängig zu sein, ist aber für die verschiedenen Elektrolyte verschieden.

Für ein weiteres Eindringen in diese Materie wird es nach unserer Ansicht vorteilhaft sein, vorerst diese unsere Ergebnisse mit einwandfreier Methode zu kontrollieren. Wir denken entweder an die Messung von Stromstärke (mit Heizdraht, Thermoelement und Galvanometer) und Spannung (mit Elektrometer), oder vermittels der Brücke, jedoch unter Verwendung des Vibrationselektrometers als Nullinstrument nach *Greinacher* (79).

Zusammenfassung.

1. Wenn wir den Gesamtwiderstand einer elektrolytischen Zelle messend verfolgen, erkennen wir, daß sich über den dem Elektrolyten zukommenden Widerstand ein weiterer überlagert, welcher von den Elektrodeneffekten abhängig ist und sich sehr verschieden verhält.
2. Es zeigt sich aber, daß dieser Gesamtwiderstand gegen einen Grenzwert konvergiert und zwar mit wachsender Frequenz, wachsender Spannung, wachsendem Elektrodenquerschnitt, wachsendem elektrolytischen Widerstand. Dieser Grenzwert ist mit dem wahren elektrolytischen Widerstand identisch.

   Dies wurde in einem zweiten Teil dieser Arbeit experimentell verfolgt und in einem ersten Teil mit Hilfe der bereits vorhandenen Literatur gestützt.
3. Es wird hieraus ein Verfahren hergeleitet, wie das spezifische Leitvermögen eines Elektrolyten möglichst polarisationsfrei bestimmt werden kann, wenn wir den Gesamtwiderstand der Zelle messen, ohne die Elektrodeneffekte zu kompensieren.
4. Einige Elektrolyte geben in Verbindung mit Quecksilberelektroden eine zweite Konvergenz des Gesamtwiderstandes scheinbar gegen denselben Grenzwert, jedoch im umgekehrten Sinn, d. h. bei sehr niedriger elektromotorischer Kraft.

   Die Ursache dazu ist noch nicht aufgeklärt.

Vita.

Ich, *Rudolf Hans Percy*, wurde am 19. April 1896 in Basel geboren als Sohn des *Franz Georg Percy*, Direktor, und seiner Gemahlin *Rosina Katharina* geb. *Huber*. In der Obern Realschule Basel erwarb ich mir im Herbst 1915 das Zeugnis der Reife und wenige Tage nachher sah ich mich bereits im Militärdienst, der in den nächsten zwei Jahren meine Studienzeit reichlich durchsetzte. Meine Immatrikulation an der hiesigen Universität fand im April 1916 statt. Im Dezember 1918 bestand ich in den Fächern Mathematik, Physik, Botanik, Zoologie und Pädagogik das Mittellehrerexamen und unterrichtete auch von da an bis zum Herbst 1920 als Vikar an der Obern Realschule. Seit dem Herbst 1920 habe ich die Stelle eines zweiten Assistenten am hiesigen physikalischen Institut inne. Während dieser Zeit entstand auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. *August Hagenbach* vorliegende Arbeit, welche ich im Frühjahr 1922 abschloß.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Übungen in Experimentalphysik, theoretischer Physik, Mathematik, Astronomie, Botanik, Zoologie, Chemie und Pädagogik bei den Herren Professoren: *August Hagenbach*, *F. Fichter*, *E. Hecke*, *W. Matthies*, *H. Mohrmann*, *Th. Niethammer*, *H. Rupe*, *G. Senn*, *O. Spieß*, *H. Veillon*, *L. Zehnder*, *H. Zickendraht*, *F. Zschokke*, sowie bei den Privatdozenten Dr. *W. Bally*, Dr. *R. Flatt* und dem Lektor Dr. *M. Knapp*.

Referate über meine bisherigen physikalischen Arbeiten hat Herr Prof. *August Hagenbach* mit mir unter folgenden Titeln veröffentlicht:

Hagenbach A. et *Percy R.*, Arch. des sc. phys. et nat. 2, 1920, p. 241: Détermination quantitative de l'absorption de la lumière par une solution de permanganate de potassium dans l'eau.
Hagenbach A. et *Percy R.* (90).

Es ist mir eine angenehme Pflicht, allen meinen hochverehrten Lehrern meinen herzlichsten Dank für ihre Mühe auszusprechen, insbesondere aber danke ich Herrn Prof. Dr. *Aug. Hagenbach* für das Interesse an meiner Arbeit und für die stete Bereitwilligkeit, mir mit Rat und Tat zur Seite zu stehen, sowie Herrn Prof. Dr. *H. Zickendraht* für die wertvollen Ratschläge beim Aufbau des Schwingungskreises.